

Duarte Nuno Dias Pinto Januário

***Preparação e caracterização de electrólitos sólidos
poliméricos baseados em ligas de polímeros***

Universidade do Minho

2004

Duarte Nuno Dias Pinto Januário

***Preparação e caracterização de electrólitos sólidos
poliméricos baseados em ligas de polímeros***

Dissertação apresentada para a
obtenção do grau de Mestre em
Ciências pela Universidade do
Minho

Universidade do Minho

2004

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Símbolos e abreviaturas	xi
 Capítulo 1 – Noções Gerais	 1
 1.1. Introdução	 3
1.2. Estrutura e morfologia de polímeros	8
1.2.1. Estado cristalino de polímeros	8
1.2.2. Estado amorfo de polímeros	13
1.2.3. Morfologia de SPE	14
1.2.4. Temperatura de fusão da fase cristalina	15

1.2.5.	Temperatura de transição vítrea	16
1.2.6.	O efeito dos plasticizantes	17
1.3.	Electrólitos sólidos: Sólidos cristalinos, amorfos e sais fundidos	18
1.4.	Características gerais dos electrolitos poliméricos	22
1.5.	Características dos electrolitos sólidos poliméricos	24
1.5.1.	Polímeros hospedeiros	26
1.5.1.1.	O poli(óxido de etileno) como polímero hospedeiro	26
1.5.1.2.	Outros exemplos de polímeros hospedeiros simples	29
1.5.1.3.	Estratégias para o desenvolvimento de polímeros hospedeiros	30
1.5.2.	Sais	32
1.6.	Condutividade iónica em SPE	36
1.6.1.	Associação iónica e o seu efeito no transporte iónico	40
1.6.2.	Condutividade e concentração de sal	41
1.6.3.	Condutividade e pressão	42
1.6.4.	Aditivos utilizados em SPE: plasticizantes e nanopartículas de materiais cerâmicos	43
1.7.	Perspectiva sobre o desenvolvimento de aplicações de SPE	45
1.8.	Referências bibliográficas	54
Capítulo 2 – Parte Experimental		59
2.1.	Considerações iniciais	61
2.2.	Equipamento preparativo	61
2.2.1.	As câmaras de luvas	61
2.2.2.	Equipamento para preparação de filmes de SPE	66
2.3.	Preparação dos filmes de SPE	67
2.4.	Técnicas de caracterização de filmes SPE	70
2.4.1.	Determinação da condutividade iónica dos filmes de SPE	70
2.4.1.1.	Fundamentos teóricos da Espectroscopia de Impedância Electroquímica	70

2.4.1.2.	Adaptação de dados experimentais a circuitos equivalentes	73
2.4.1.3.	A célula electroquímica	79
2.4.1.4.	Instrumentação e procedimento para determinação da condutividade	81
2.4.2.	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	82
2.4.2.1.	Fundamentos teóricos da calorimetria diferencial de varrimento	82
2.4.2.2.	Utilização de DSC em análise de SPE	84
2.4.2.3.	Preparação de amostras para análise DSC e instrumentação utilizada	87
2.4.3.	Análise termogravimétrica (TGA)	89
2.4.3.1.	Fundamentos teóricos da TGA	90
2.4.3.2.	Instrumentação TGA utilizada	92
2.5.	Reagentes utilizados	93
2.5.1.	Reagentes preparativos	93
2.5.2.	Reagentes secantes	94
2.6.	Referências bibliográficas	96
Capítulo 3 – Resultados obtidos		97
3.1.	Motivação do estudo	99
3.2.	Resultados de condutividade iónica	104
3.2.1.	Condutividade de electrólitos (PEO) _n LiBF ₄	104
3.2.2.	Condutividade de electrólitos (PTMC) _n LiBF ₄	107
3.2.3.	Condutividade de electrólitos por composição polímero : sal	108
3.2.3.1.	Condutividade de electrólitos X/Y(PEO/PTMC) ₅ LiBF ₄	109

3.2.3.2.	Condutividade de electrólitos	
	X/Y(PEO/PTMC) ₈ LiBF ₄	111
3.2.3.3.	Condutividade de electrólitos	
	X/Y(PEO/PTMC) ₁₂ LiBF ₄	112
3.2.3.4.	Condutividade de electrólitos	
	X/Y(PEO/PTMC) ₁₅ LiBF ₄	113
3.3.	Interpretação dos resultados de condutividade iónica	114
3.4.	Comparação da condutividade iónica do sistema	
	X/Y(PEO/PTMC) _n LiBF ₄ com o sistema X/Y(PEO/PTMC) _n LiClO ₄	116
3.4.1.	Condutividade de sistemas X/Y(PEO/PTMC) ₅ LiBF ₄	
	e X/Y(PEO/PTMC) ₅ LiClO ₄	116
3.4.2.	Condutividade de sistemas X/Y(PEO/PTMC) ₈ LiBF ₄	
	e X/Y(PEO/PTMC) ₈ LiClO ₄	117
3.4.3.	Condutividade de sistemas X/Y(PEO/PTMC) ₁₂ LiBF ₄	
	e X/Y(PEO/PTMC) ₁₂ LiClO ₄	118
3.4.4.	Condutividade de sistemas X/Y(PEO/PTMC) ₁₅ LiBF ₄	
	e X/Y(PEO/PTMC) ₁₅ LiClO ₄	119
3.4.5.	Discussão geral da condutividade dos sistemas com	
	LiBF ₄ e com LiClO ₄	120
3.5.	Resultados obtidos por calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	121
3.5.1.	Análise DSC da T _m do PEO cristalino	121
3.5.2.	Análise DSC da T _d dos filmes preparados	124
3.5.3.	Análise DSC da T _g dos filmes preparados	127
3.6.	Resultados obtidos por análise termogravimétrica (TGA)	129
3.7.	Conclusão, discussão crítica e perspectivas futuras	131
3.8.	Referências bibliográficas	133

Agradecimentos

Cabe-me agradecer às seguintes pessoas cuja contribuição, de forma mais ou menos directa, permitiu a realização deste trabalho.

Ao Dr. Michael Smith e à Dr.^a Maria Manuela Silva, meus orientadores, que me guiaram de forma sábia e empenhada, levando “o barco a bom porto” com considerável dose de paciência.

À Xana, cujo apoio foi imprescindível, tanto a nível laboratorial como a nível teórico.

Aos meus colegas de Mestrado (por ordem alfabética): Anabela, Liberta, Samuel e Zé Carlos, pela camaradagem.

À Anita, pelos sentimentos e por tudo o que faz por mim no nosso dia – a – dia. E obrigado também pela excelente revisão ortográfica e gramatical.

À minha irmã Paula, que mesmo distante está sempre próxima e bem presente.

Finalmente, quero agradecer aos meus pais, Emídio e Natividade, por toda a paciência e compreensão que têm tido ao longo dos anos que já me dedicaram. Este trabalho é pois dedicado a eles.

Resumo

Os electrólitos sólidos poliméricos são uma classe de materiais condutores de iões passíveis de ser aplicados numa grande variedade de dispositivos electroquímicos como células de lítio, células de combustível, sensores ou dispositivos electrocrómicos. A utilização daquele tipo de materiais possibilitaria uma diminuição do peso e do volume destes dispositivos, melhorando ao mesmo tempo os parâmetros de operação. A ausência de um electrólito líquido permitiria custos mais baixos ao nível de vedações, uma arquitectura mais simples e a diminuição dos riscos associados, por exemplo, à evolução de gases no interior do dispositivo.

Um electrólito sólido polimérico é um sistema constituído por um polímero hospedeiro e um sal. O polímero hospedeiro permite a movimentação de iões entre “locais de hospedagem”, favorecendo assim a condução iónica. O polímero hospedeiro mais extensamente estudado é o poli(óxido de etileno). Apesar de todos os esforços, as condutividades alcançadas para electrólitos baseados em poli(óxido de etileno) não são ainda suficientes para permitir aplicações comercialmente competitivas. Para além disto, o

poli(óxido de etileno) é um polímero cristalino que tende a ser quebradiço. Esta propriedade torna difícil um bom contacto com os eléctrodos, por exemplo, numa célula de lítio.

No âmbito deste trabalho de dissertação, foram preparados filmes finos de electrolitos sólidos poliméricos constituídos por poli(óxido de etileno), poli(carbonato de trimetileno) e tetrafluoroborato de lítio. Os filmes preparados foram caracterizados por Espectroscopia de Impedância Electroquímica, Calorimetria Diferencial de Varrimento e Análise Termogravimétrica.

Os estudos de caracterização revelam que a mistura de pequenas proporções de poli(carbonato de trimetileno), um polímero amorfo, permite uma notável melhoria nas propriedades mecânicas dos filmes, produzindo-se assim filmes mais finos e flexíveis. Para determinadas composições, foi ainda possível uma melhoria de condutividade relativamente a filmes contendo apenas o polímero poli(óxido de etileno).

Este estudo demonstra que o poli(carbonato de trimetileno) deve ser visto como um polímero a ter em consideração para a melhoria das propriedades mecânicas de electrolitos sólidos baseados em poli(óxido de etileno), sem comprometer a sua condutividade e sem as desvantagens associadas à introdução de líquidos plasticizantes.

Abstract

Solid polymer electrolytes form a class of ion-conducting materials that may find application in a great variety of electrochemical devices such as lithium cells, fuel cells, sensors or electrochromic displays. The use of this type of material would make possible a marked reduction of the weight and volume of these devices and at the same time an improvement in certain operational characteristics. The absence of a liquid electrolyte would allow a simpler architecture, less expensive in terms of seals and would also permit a significant reduction of the risk associated with the evolution of gas inside the device.

A solid polymer electrolyte is a system containing a host polymer and a guest salt. The host polymer structure allows the ions to “hop” between complexation sites, favouring the conduction of ions. The most widely studied host polymer is poly(ethylene oxide). In spite of all recent efforts, conductivity levels achieved for poly(ethylene oxide) based electrolytes are still not high enough to allow commercially competitive appli-

cations. Poly(ethylene oxide) is a very crystalline polymer that tends to be brittle. This property makes establishing a good contact with the electrodes, for instance in a lithium cell, more difficult than in competing liquid electrolyte systems.

The objective of this thesis was the preparation of thin films based on blends of poly(ethylene oxide) and poly(trimethylene carbonate) with lithium tetrafluoroborate as guest salt. The films were characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric analysis.

The characterization studies revealed that adding small amounts of poly(trimethylene carbonate), an amorphous polymer, allows a marked improvement in the mechanical properties of the films. For certain film compositions, a concomitant increase in conductivity was observed relative to films containing only poly(ethylene oxide) as host polymer.

Símbolos e abreviaturas

SPE	electrólito sólido polimérico
AC	corrente alternada
DBP	di-butilftalato
DMC	dimetil carbonato
DSC	calorimetria diferencial de varrimento
E _A	energia de activação
EC	carbonato de etileno
EIS	espectroscopia de impedância electroquímica
EV	veículo eléctrico
LPB	lithium polymer batteries
PC	carbonato de propileno
PC	computador pessoal
PEI	poli(etilenimina)
PEM	membrana permutadora de protões
PEO	poli(óxido de etileno)
PLI	plastic lithium ion batteries
PMMA	poli(metilmetacrilato)
PPO	poli(carbonato de propileno)
PTFE	poli(tetrafluoroetileno) – TEFLON®
PTMC	poli(carbonato de trimetileno)
PVC	poli(cloreto de vinilo)
RMN	ressonância magnética nuclear
T _d	temperatura de decomposição do polímero
TFSI	bis(trifluorometoxisulfonil)imida
T _g	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
T _m	temperatura de fusão da fase cristalina
VTF	Vogel – Tamman – Fulcher

Capítulo 1

Noções Gerais

1. Noções Gerais

Neste primeiro capítulo pretende-se contextualizar o leitor com a natureza do trabalho de investigação realizado nesta dissertação. Para tal, começará por se fazer uma referência à evolução histórica da investigação em SPE, focando realizações passadas e presentes, em contraste com outras tecnologias do domínio dos dispositivos electroquímicos. Para uma melhor compreensão e interpretação das técnicas utilizadas e dos resultados obtidos, faz-se uma abordagem à estrutura e morfologia de polímeros, bem como ao estado actual da compreensão do mecanismo de condução iónica em SPE e noutros electrólitos sólidos, poliméricos ou não. Esta abordagem envolverá uma revisão dos principais polímeros hospedeiros e sais utilizados na preparação de SPE e das estratégias adoptadas no sentido de melhorar a sua condutividade. Tendo em conta o estado actual da aplicação prática de SPE em dispositivos comerciais, traçar-se-á na medida do possível, o quadro das possibilidades de aplicação futura desta promissora classe de materiais.

1. Noções Gerais

1.1. Introdução

O desenvolvimento de condutores iónicos sólidos é, hoje em dia e desde há algumas décadas, uma importante linha de investigação e desenvolvimento, em que se encontra envolvido um grande número de cientistas e investigadores, sob a alçada de importantes organizações comerciais, institucionais e académicas.

A investigação visando a melhoria de dispositivos electroquímicos surge como consequência natural do aumento da procura de acessórios electrónicos portáteis como telemóveis, computadores pessoais e outros. As células primárias e secundárias de lítio e as células de íões lítio são hoje em dia componentes centrais desta indústria, e apesar dos esforços que têm sido implementados, o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia tem tido dificuldades em acompanhar as necessidades da pujante indústria informática. Os dispositivos de armazenamento de energia são frequentemente o componente mais pesado e caro dos utensílios electrónicos comuns.

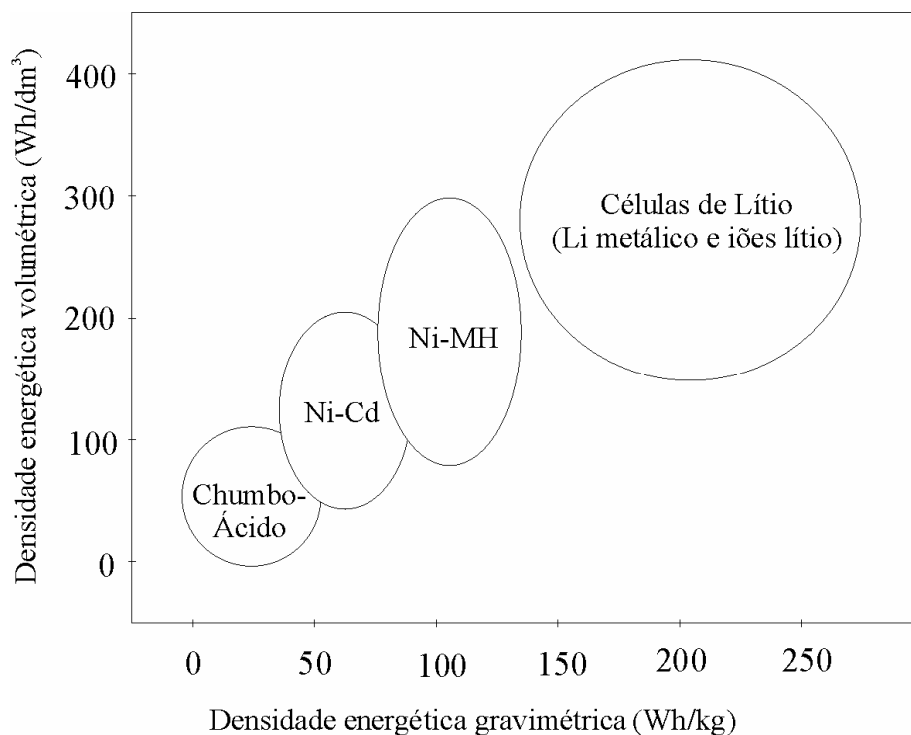


Figura 1.1 – Comparação de diferentes tecnologias em termos de densidade energética volumétrica e gravimétrica

Mesmo assim, e apesar das dificuldades, a última década assistiu a avanços espectaculares que trouxeram a emergência de novas tecnologias baseadas em sistemas níquel – hidreto metálico e íões lítio, suplantando os sistemas já conhecidos, como o chumbo – ácido e o níquel – cádmio (Figura 1.1) [1, 2], aumentando a fiabilidade, diminuindo o preço e aumentando o número de ciclos carga/descarga e a densidade energética gravimétrica e volumétrica das células disponíveis no mercado.

O lítio é actualmente considerado o elemento chave para o desenvolvimento de melhores sistemas de armazenamento de energia, por se tratar do elemento mais electropositivo, por ter uma massa volúmica baixa e por ser bem tolerado pelos organismos vivos, não sendo conhecidas consequências ambientais nefastas associadas à sua utilização. A utilização de células secundárias de lítio tem aumentado de forma dramática, elevando consistentemente o número de células utilizadas e representando actualmente mais de 60 % das vendas de células secundárias portáteis [1].

A escolha do electrólito a utilizar numa célula secundária de lítio tem sido um factor determinante e ao mesmo tempo limitativo do desenvolvimento neste domínio. Alguns parâmetros que determinam a escolha do electrólito (solvente + sal de lítio) são [2]:

Solvente:

- Estabilidade relativamente aos eléctrodos;
- Elevada capacidade para dissolver sais de lítio;
- Baixa toxicidade;
- Elevada estabilidade térmica;

Sal de lítio:

- Elevada mobilidade para o íão lítio;
- Estabilidade térmica, electroquímica e química;
- Compatibilidade com o solvente;

Os esforços no sentido de encontrar o electrólito ideal levaram ao desenvolvimento de electrólitos líquidos – soluções de sais de lítio em solventes orgânicos apróticos – utilizando líquidos como por exemplo carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC) ou dimetilcarbonato (DMC) nos quais se dissolvem sais de lítio, frequentemente LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ou $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

Apesar do bom comportamento em termos de condutividade iónica, os electrólitos líquidos tendem a ser bastante reactivos para com os eléctrodos, o que reduz o número de ciclos da célula diminuindo o tempo de vida útil e proporciona riscos em termos de segurança. Para além disto, a utilização de um electrólito líquido implica elevados custos de produção, por ser necessário garantir uma arquitectura adequada à prevenção de derrames potencialmente agressivos para aparelhos e utilizadores, e de eventuais contactos internos.

A possibilidade de construção de uma célula secundária de lítio com todos os componentes no estado sólido, electrólito incluído, surge através dos estudos de Wright et al. [3-5]. Em 1975, foi comunicada a preparação, pela primeira vez, de um novo tipo de materiais poliméricos que apresentam condutividade iónica apreciável à temperatura ambiente – Electrólitos Sólidos Poliméricos (SPE – “Solid Polymer Electrolytes”).

A observação de que o poli(óxido de etileno), designado PEO, “poly(ethylene oxide)”, é capaz de complexar sais metálicos foi efectuada em 1964 quando Blumberg et al. dissolveram cloreto de mercúrio naquele polímero [6]. Wright e colaboradores estudaram a condutividade de complexos de PEO com sais de sódio, potássio e amónio, mas são as investigações de Armand et al. que claramente sugerem esta classe de materiais como materiais de interesse para o desenvolvimento de dispositivos electroquímicos [7].

Estes novos materiais têm atraído as atenções de cientistas em todo o mundo, pela sua capacidade de oferecer boas condutividades iónicas e ainda assim manter as características dos plásticos vulgares: Baixo custo de produção, elevada resistência mecânica, flexibilidade e inércia química.

A preparação de SPE abriu as portas à concepção de células secundárias com uma “filosofia de estado sólido” – “lithium polymer batteries” (LPB) e “plastic lithium ion batteries” (PLI) [2], respectivamente células secundárias de lítio e de ião lítio, utilizando electrólitos poliméricos.

As vantagens de uma célula no estado sólido baseada em SPE são óbvias:

- Tolerância a choques, vibrações e deformação mecânica;
- Inexistência de fugas de líquidos ou gases;
- Maximização da área de contacto entre eléctrodos e electrólito através da produção de filmes finos de electrólito;
- Possibilidade de construção de células com geometria variável (deformável) e com design inovador e prático;
- Diminuição dos custos associados a vedações e separadores no interior da célula;

Como resultado do interesse por parte de investigadores e engenheiros, rapidamente se alcançaram progressos relevantes, surgindo na década de 80 protótipos de baterias baseadas em SPE com valores de densidade energética quase uma ordem de grandeza superior à de baterias chumbo – ácido convencionais e com um número de ciclos de vida comparável ao das baterias de níquel – cádmio [2].

O desenvolvimento da tecnologia das células de estado sólido não tem sido suficiente para produzir dispositivos capazes de funcionar à temperatura ambiente. Para já, os SPE desenvolvidos apenas atingem condutividades aceitáveis a cerca de 100 °C, o que limita a sua aplicação a viaturas eléctricas, nas quais é possível obter aquecimentos desta ordem de forma simples e segura. As células deste tipo são vulgarmente designadas “warm lithium cells”.

A investigação e desenvolvimento em SPE têm sido apoiados por diversas instituições públicas de vários países. Particularmente relevante neste aspecto foi o esforço levado a cabo no âmbito do projecto Anglo – Dinamarquês financiado pela Comissão da então Comunidade Europeia, que em poucos anos obteve resultados impressionantes, demonstrando que a construção de uma célula secundária de elevada capacidade, baseada em SPE era tangível.

Após o projecto Anglo – Dinamarquês, o interesse pelo assunto aumentou, passando a competir neste domínio empresas como a Harwell Laboratory (Reino Unido), Mead Imaging (Estados Unidos), Hydro – Québec (Canadá), Energy Research Laboratory (Dinamarca) entre outras, incluindo diversos laboratórios universitários.

Nos Estados Unidos, a United States Advanced Battery Consortium (USABC) e no Japão, a Lithium Battery Energy Storage Technology Research Association (LIBES) apoiam projectos de desenvolvimento de LPB e PLI para aplicação em veículos eléctricos.

Uma das provas da vitalidade desta área de investigação é o elevado número de patentes produzidas neste domínio. O desenvolvimento do estudo deste novo tipo de materiais permitiu vislumbrar novas possibilidades de aplicação. Para além das células baseadas em lítio, perspectiva-se a utilização de SPE em sensores, em dispositivos electrocrómicos para utilização em janelas inteligentes e em electrólitos condutores de prótons para utilização em células de combustível [8]. A revisão de algumas patentes submetidas recentemente pode dar uma boa noção do que se perspectiva em termos de aplicação futura de SPE [9-18]

A descoberta dos SPE não estimulou apenas o interesse nas suas possíveis aplicações, como também permitiu focar a atenção nos aspectos fundamentais desta nova classe de condutores iónicos. Depressa se tornou claro que o mecanismo de difusão iónica e de transporte, o papel recíproco do polímero e do ião metálico, bem como as características das interfaces iónicas são aspectos cuja mecanística merece atenção e investigação apurada, de modo a melhorar performances dos SPE.

Os esforços de investigação no domínio levaram naturalmente à organização do primeiro simpósio internacional inteiramente dedicado ao assunto em 1987 em St. Andrews, Escócia, no First International Symposium on Electrolyte Polymers (ISPE 1). A partir desta data, os simpósios têm ocorrido regularmente, tendo o último (ISPE 8) sido organizado em Maio de 2002 em Santa Fé, Estados Unidos.

1.2. Estrutura e morfologia de polímeros

Nesta secção pretende-se abordar alguns dos aspectos fundamentais relativos à estrutura de polímeros em geral, tendo em vista uma melhor compreensão das interações e modificações que a dissolução de um sal de lítio originará aquando da formação de um SPE.

O PEO é claramente o polímero mais utilizado na preparação de SPE, merecendo por isso uma atenção especial. Os estudos demonstram que os SPE tendo o PEO como polímero hospedeiro – à temperatura ambiente – são constituídos por mais do que uma fase: Em particular, foram identificadas fases amorfas (em que as cadeias do polímero não apresentam regularidades na sua estrutura) e fases cristalinas (cadeias ordenadas de forma muito regular) [19].

A condução iónica em SPE tem sido alvo de alguma controvérsia, sendo generalizada a opinião de que esta ocorre sobretudo na fase amorfa [20-22]. No entanto, alguns investigadores têm apontado falhas às teorias que apoiam esta visão [23], sugerindo uma maior participação da fase cristalina no mecanismo de condução [24] e até apresentando resultados experimentais evidenciando situações em que um SPE cristalino apresenta maior condutividade que um SPE amorfo com a mesma composição [25].

Amorfa ou cristalina, a estrutura dos polímeros é parte essencial do estudo de SPE, por ser o caminho mais directo para aceder às interações ião – polímero e ião – ião.

1.2.1. Estado cristalino de polímeros

O requisito essencial para a formação de uma fase cristalina em polímeros é a existência de algum tipo de estereó – regularidade. Em termos de estereoquímica de polímeros convém referir, em primeiro lugar, que os polímeros contendo carbonos assimétricos poderão apresentar-se em três possíveis arranjos estereoquímicos:

- i. Forma isotáctica: Todos os carbonos assimétricos assumem igual configuração.
- ii. Forma sindiotáctica: Os carbonos assimétricos assumem configurações regularmente alternadas.
- iii. Forma atáctica: Não existem regularidades na distribuição de configurações de carbonos assimétricos.

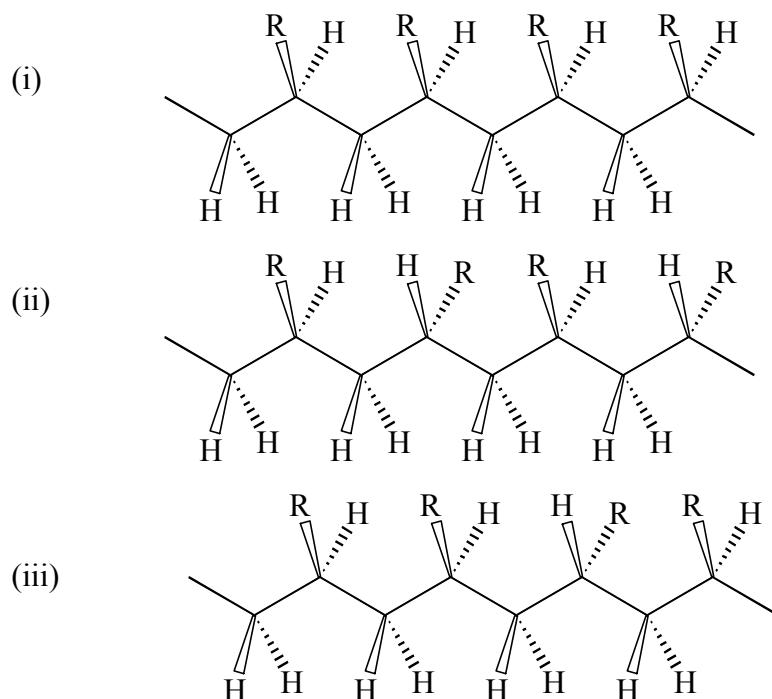


Figura 1.2 – Arranjos possíveis de polímeros contendo carbonos assimétricos

Para que haja alguma cristalinidade no polímero, não é necessário que todas as macromoléculas sejam isotáticas ou sindiotáticas. É contudo essencial que algumas dessas moléculas exibam esta regularidade.

Muitos polímeros exibem cristalinidade parcial. Esta propriedade é fundamental nos polímeros de electrólitos poliméricos e no PEO em particular. Os estudos de difracção de raios X de polímeros mostram geralmente padrões regulares e bem definidos, característicos de estruturas cristalinas lado a lado com padrões pouco definidos, típicos em estruturas amorfas de substâncias com um grau apreciável de desordem molecular mais próximo de um líquido que de um sólido [26].

A razão para a existência de regiões amorfas e cristalinas em polímeros é explicada essencialmente pela quebra de regularidade na formação dos cristais: As

regiões cristalinas são formadas a partir dos componentes estéreo – regulares das macromoléculas. Estes serão apenas uma pequena parte da totalidade do material. Existe frequentemente a possibilidade de um fragmento essencialmente isotático conter segmentos sindiotáticos e vice-versa. A formação de ramificações de cadeias pode também ocorrer, reduzindo a regularidade e inibindo a cristalização. A copolimerização é frequentemente apontada como um possível factor de diminuição do grau de cristalinidade de um polímero.

Os polímeros semi – cristalinos apresentam elevado grau de irregularidade na sua estrutura. Um motivo típico para esta irregularidade é a copolimerização com quantidades significativas de pelo menos dois co – monómeros, aliada à ausência de estéreo – regularidade. Estes polímeros apresentam propriedades muito diferentes das que são associadas aos sólidos cristalinos: tendem a exibir baixa rigidez e, à temperatura ambiente, são maleáveis, tendendo a dobrar em vez de quebrar.

Os estudos de difracção de raios X de polímeros semi – cristalinos mostram que os cristais são normalmente muito pequenos, da ordem das dezenas de nanómetros. Estes comprimentos são, no entanto, muito inferiores à distância entre as extremidades de uma cadeia de um qualquer polímero de elevada massa molar. Esta observação foi originalmente interpretada como implicando a existência de regiões cristalinas e amorfas em cada macromolécula. O processo de cristalização foi inicialmente visto como sendo o resultado da agregação de porções de segmentos com algum tipo de estéreo – regularidade de diferentes moléculas, dando origem a redes cristalinas em alguns pontos do material – Figura 1.3. Esta teoria, presente sobretudo em bibliografia antiga foi denominada a teoria das micelas [26].

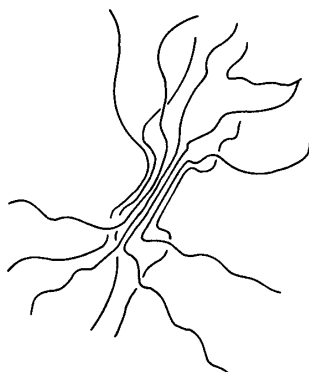


Figura 1.3 – Arranjos moleculares segundo a teoria das micelas [26]

Estudos mais recentes têm no entanto apoiado a chamada teoria das lamelas – figura 1.4 – que sugere que a cristalização de polímeros ocorre através da formação de dobras de macromoléculas sobre si próprias em intervalos de 10 nm [26].

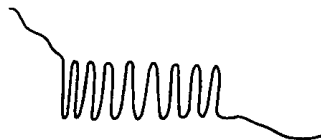


Figura 1.4 – Arranjos moleculares segundo a teoria das lamelas

As lamelas podem ainda arranjar-se segundo dois tipos de estrutura organizativa: regular ou “switchboard”:

(a) Numa estrutura regular, cada cadeia dobra-se para reentrar na estrutura imediatamente a seguir, formando uma prega. Algumas cadeias soltas da estrutura permitirão a existência de algumas irregularidades.

(b) Numa estrutura “switchboard”, as pregas das cadeias são semelhantes às de uma estrutura regular, mas reentram na estrutura de forma aleatória. A forma como as cadeias reentram na estrutura assemelha-se de certo modo às ligações dos fios telefónicos nas antigas centrais telefónicas, daí a metáfora “switchboard”. A figura 1.5 ilustra a situação:

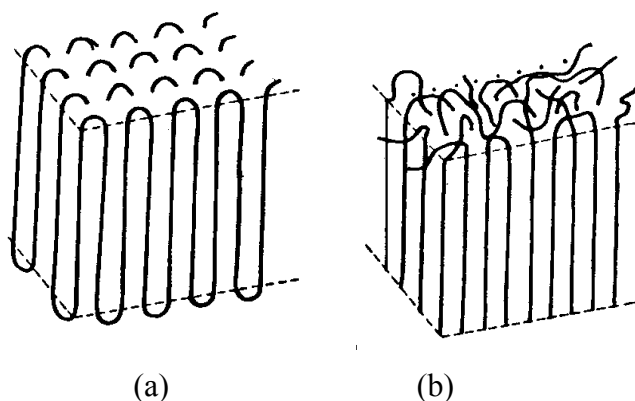


Figura 1.5 – Esquemas de possíveis morfologias de cadeias de polímeros em estado cristalino: (a) Estrutura regular (b) Estrutura aleatória

Pensa-se que a morfologia de cristais resultantes da cristalização de polímeros em solução será sobretudo do tipo (a), o passo que uma cristalização a partir de um polímero no estado líquido resultará predominantemente em estruturas do tipo (b).

Mais recentemente foi proposto um modelo para a cristalização a partir de polímero líquido segundo o qual ocorrerá um alinhamento das cadeias do polímero que seguidamente formarão as filas regulares da estrutura em lamela [26] – Figura 1.6.

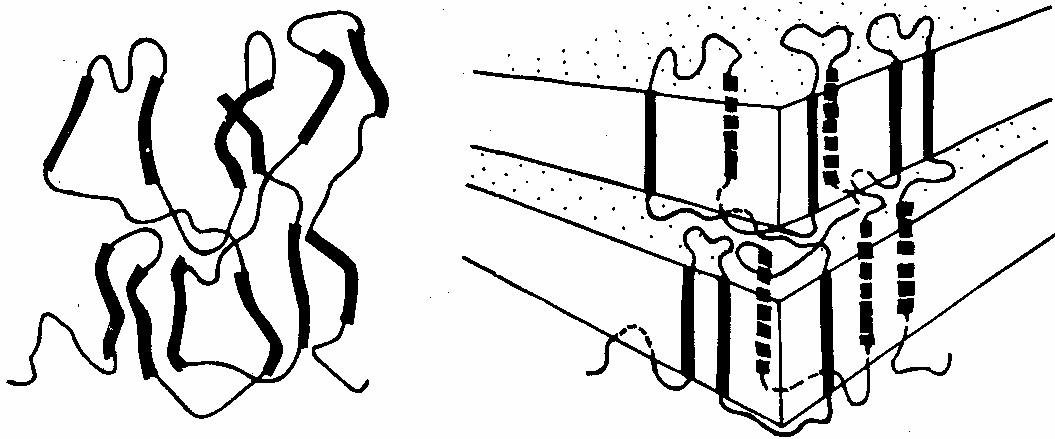


Figura 1.6 – Modelo de cristalização a partir do polímero líquido

O exame cuidadoso de secções finas de polímeros semi – cristalinos revela que os cristais não se encontram dispostos de forma aleatória, formando sim estruturas regulares com simetria circular. Estas estruturas são denominadas esferulites – Figuras 1.7 e 1.8 [26].

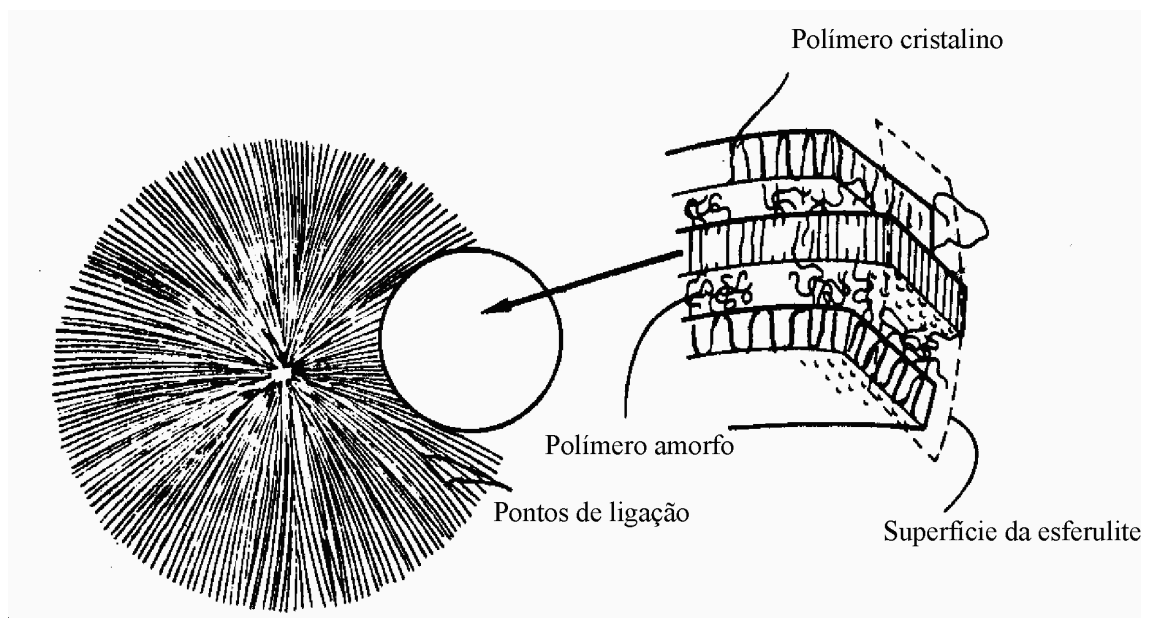


Figura 1.7 – Esquema de esferulite obtida a partir do polímero, compreendendo uma estrutura em lamela. Adaptado de J. M. G. Cowie [26].

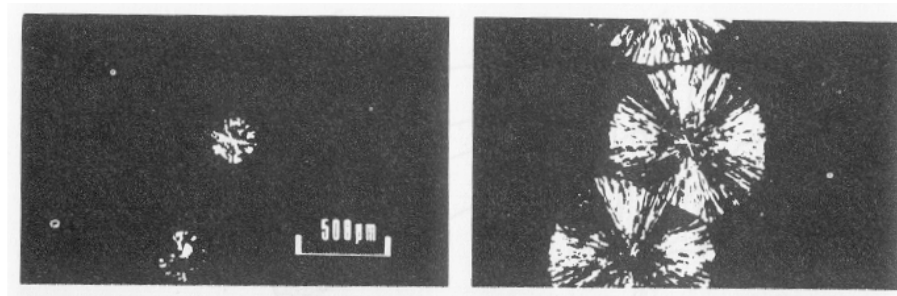


Figura 1.8 – Sequência de fotografias tiradas sob luz polarizada, ilustrando o crescimento de uma esferulite na cristalização a partir de PEO líquido. De J. M. G. Cowie [26].

Convém novamente referir que não existem polímeros completamente cristalinos. As propriedades dos polímeros semi – cristalinos deverão ser compreendidas como o resultado dos diferentes comportamentos de regiões cristalinas e amorfas. A estrutura química do polímero é muito importante para a determinação da extensão das regiões cristalinas, mas o processo de formação das próprias esferulites não é menos importante. Uma vez que o processo de cristalização é geralmente lento, um polímero que seja arrefecido muito rapidamente, por exemplo, terá em princípio um baixo grau de cristalinidade, porque não é permitido o alinhamento necessário às cadeias do polímero. A principal consequência é que o grau de cristalinidade de um polímero depende primeiramente do processo que levou à sua síntese e da sua história térmica. Polímeros com diferentes histórias térmicas e a mesma composição monomérica terão diferentes graus de cristalinidade, logo, propriedades físico – químicas diferentes.

1.2.2. Estado amorfo de polímeros

No estado amorfo, a distribuição das cadeias do polímero é completamente aleatória, não se encontrando qualquer ordenamento imposto pelos cristais referidos no ponto anterior. Este facto permite bastante liberdade em termos de movimentação de cadeias em polímeros amorfos, mesmo a temperaturas bastante abaixo da temperatura de fusão da fase cristalina do polímero.

Uma cadeia linear de um polímero pode ser tratada como um sistema cooperativo, no qual a rotação de cada segmento da cadeia se encontra restringido ou reforçado pelos segmentos adjacentes. Em cadeias longas, a movimentação cooperativa não envolve toda a cadeia, e o polímero actua como se fosse constituído por séries de unidades interligadas mas independentes. Qualquer movimentação significativa de uma cadeia é gerada por rotação em torno de ligações simples entre os átomos da cadeia e depende da facilidade com que ocorrem conversões entre estados rotacionais. A altura da barreira potencial entre diferentes conformações das cadeias determinará a rapidez da conversão entre conformações, sendo que um aumento de temperatura implicará uma maior facilidade em vencer essa barreira energética.

A análise da viscoelasticidade de polímeros amorfos em função da temperatura permite distinguir três regiões que definem comportamentos bem distintos [26]:

i) Estado vítreo: A baixas temperaturas, as movimentações das cadeias do polímero encontram-se “congeladas”. O polímero apresenta pouca elasticidade.

ii) Estado “tipo – borracha” (“rubbery state”): Ocorre a temperaturas intermédias. Neste estado, ocorre uma significativa movimentação das cadeias do polímero, continuando o material a apresentar a consistência de um sólido. Neste estado, o polímero pode ser deformado moderadamente, recuperando a forma inicial, apresentando alguma elasticidade. Este estado é muitas vezes referido como sendo o de um líquido “a nível microscópico” com a consistência de um sólido, ou de um líquido extremamente viscoso. Os estudos indicam este estado como aquele que um SPE deve ter para poder apresentar condutividade iónica apreciável.

iii) Estado viscoso: A temperaturas suficientemente elevadas, o polímero gradualmente passa a apresentar as características de um líquido viscoso. A viscosidade diminuirá acentuadamente com o aumento da temperatura.

1.2.3. Morfologia de SPE

Tal como a maior parte dos polímeros, os SPE podem, de um modo geral, ser considerados sistemas de duas fases, uma fase cristalina e uma fase “líquida super – arrefecida” ou amorfa [8]. As referências a este facto existem desde cedo na literatu-

ra [27-29]. É muito difícil, no entanto, comparar directamente materiais quando existe uma fase cristalina. Devido ao elevado número de métodos de preparação de filmes e subsequentes tratamentos térmicos registados na literatura, a variedade de estados morfológicos formados devem influenciar as propriedades físicas e os resultados apresentados.

A técnica preparativa mais utilizada na preparação de filmes finos de SPE consiste na preparação de uma solução solvente + polímero + sal que é posteriormente depositada em moldes sobre placas de vidro ou PTFE, sendo o solvente retirado por evaporação lenta. Os resíduos de solvente são removidos do filme por aquecimento em vazio.

A formação de cristais em filmes de SPE será então significativamente afectada pela natureza do solvente. A temperatura a que os filmes recebem o tratamento térmico final é igualmente importante. Sabe-se, por exemplo, que filmes que sejam secos a elevadas temperaturas apresentam esferulites com elevadas temperaturas de fusão. A consistência nas técnicas preparativas é pois fundamental para uma boa reprodutibilidade das propriedades dos SPE preparados [8].

1.2.4. Temperatura de fusão da fase cristalina

Ao contrário das substâncias orgânicas típicas, os polímeros cristalinos não têm pontos de fusão bem definidos. Isto deve-se ao facto de num polímero existirem componentes de diversas massas moleculares, com pontos de fusão diferentes, conforme já foi referido.

Os polímeros nunca são perfeitamente cristalinos uma vez que têm regiões cristalinas de diversos tamanhos e também regiões amorfas. A extensão das regiões cristalinas depende da história térmica do polímero. Um polímero perfeitamente cristalino (obtido por arrefecimento muito lento do polímero líquido) fundirá a uma temperatura bem definida, exibindo uma transição de fase de primeira ordem. Arrefecimentos rápidos a partir do polímero líquido impedem normalmente a formação de cristais em grande extensão. O resultado é que a fusão ocorre numa gama de temperaturas relativamente alargada, podendo ser utilizada como uma medida da

cristalinidade da amostra [26]. A gama de temperaturas que cobre a fusão da fase cristalina de um polímero é indicativa do tamanho e da perfeição dos cristais de uma amostra de polímero. É sabido que quanto maior for a dimensão de um cristal, maior a sua temperatura de fusão. Uma amostra contendo cristais de diversos tamanhos fundirá não a uma temperatura bem definida, mas antes numa gama de temperaturas que é função da diversidade de tamanho das estruturas cristalinas que se formaram.

1.2.5. Temperatura de transição vítrea – T_g

A transição entre o estado vítreo e o estado “rubbery” denomina-se transição vítrea e ocorre a uma temperatura bem definida, a temperatura de transição vítrea – T_g . A transição vítrea é um fenómeno exclusivo de fases amorfas, que ocorre portanto em polímeros amorfos ou semi – cristalinos.

A partir de T_g , muitas das propriedades físicas dos polímeros são alteradas, nomeadamente: Coeficiente de expansão térmica, capacidade térmica, índice de refração, resistência mecânica e propriedades eléctricas. Em certos casos, o valor determinado de T_g pode depender da técnica usada para o determinar. Na maior parte dos casos a gama de valores obtidos permite identificar um pequeno intervalo de temperaturas durante o qual se dá a transição vítrea.

À medida que se dá o aquecimento de um polímero até à temperatura de transição vítrea, e para além deste ponto, a rotação em torno das ligações simples torna-se subitamente mais fácil. Entre os factores que podem influenciar a temperatura de transição vítrea encontram-se:

- Existência de grupos substituintes laterais;
- Presença de grupos inerentemente rígidos na cadeia, como anéis em torno dos quais não pode haver rotação;
- Ligações cruzadas;
- Ligações de hidrogénio entre cadeias;
- Massa molecular;
- Presença de plasticizantes;

Enquanto que os cinco primeiros factores referidos são obviamente factores que dificultam a transição vítrea, o último terá o efeito oposto, sendo por isso discutido em separado.

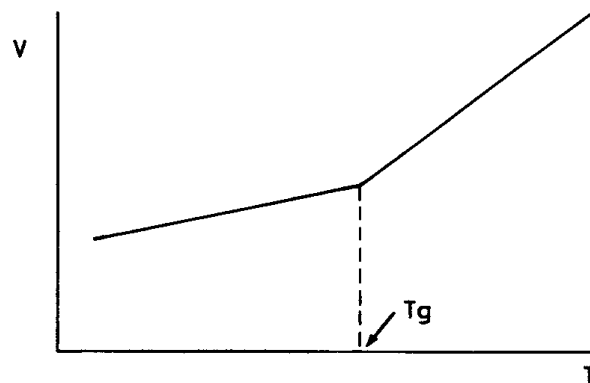


Figura 1.9 – Gráfico volume = f (Temperatura) para uma amostra de polímero típico no ponto de transição vítrea [26]

Na figura 1.9 é evidente que a transição vítrea leva a um aumento do volume ocupado pela amostra de polímero. Esta observação sugere um aumento do volume livre no interior do próprio polímero que permitirá uma maior movimentação das cadeias do polímero, possibilitando o efeito de um “líquido a nível microscópico”.

O conhecimento da temperatura de transição vítrea de SPE assume grande importância uma vez que é opinião generalizada que a condução iónica ocorre sobretudo no ambiente desorganizado e de movimentação das cadeias de polímero característico das regiões amorfas. De acordo com esta perspectiva, apoiada em numerosos estudos [20, 21, 28-34], quanto menor for a T_g de um SPE, maior será a condutividade do filme.

1.2.6. O efeito dos plasticizantes

Plasticizantes são substâncias geralmente líquidas, com massas molares substancialmente inferiores às dos polímeros que, quando adicionados aos polímeros originam materiais aparentemente homogêneos que são menos rígidos, mais flexíveis e mais fáceis de trabalhar que os polímeros em si [26]. Um exemplo típico do uso de plasticizantes é a incorporação de di – isooctil – ftalato em poli(cloreto de vinilo), que numa proporção de 70 partes de plasticizante para 100 partes de polímero trans-

forma o PVC, um sólido rígido à temperatura ambiente, num material elástico usado por exemplo em vestuário de protecção.

Os plasticizantes têm massas molares relativamente elevadas, comparadas com os solventes orgânicos típicos. São essencialmente substâncias utilizadas para dissolver a matriz polimérica. São no entanto usados em quantidades que resultam num excesso de polímero. O plasticizante é absorvido pelo polímero, resultando num material com T_g mais baixa.

Os plasticizantes actuam aumentando o espaço entre as moléculas do polímero, diminuindo as interacções entre estas o que leva inevitavelmente a uma diminuição na energia necessária para que ocorra rotação em torno das ligações C – C. Logo, o valor da T_g irá também diminuir, bem como o grau de cristalinidade do polímero.

1.3. Electrólitos Sólidos – Sólidos cristalinos, sólidos amorfos e sais fundidos

A possibilidade de construção de células no estado sólido – dos eléctrodos ao electrólito – em que a separação mecânica de eléctrodos e a condução iónica são ambas funções asseguradas pelo electrólito sólido é bastante atractiva.

Os SPE representam um avanço recente em termos de condutores iónicos de estado sólido. Os SPE têm que competir com outros materiais que provaram já a sua eficiência ao nível do transporte iónico e de estabilidade. A figura 1.10 resume cronologicamente a evolução dos electrólitos de estado sólido utilizados em células electroquímicas:

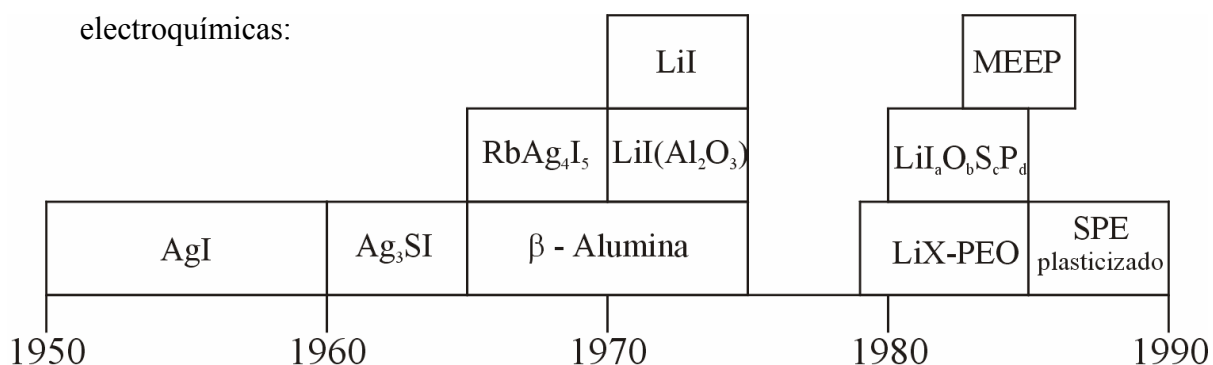


Figura 1.10 – Evolução cronológica dos electrólitos sólidos [35]

A pesquisa de novos materiais sólidos com elevada mobilidade iónica intensificou-se sobretudo a partir de finais da década de 1960, activada pelo desenvolvimento de um número apreciável de materiais cristalinos sólidos com elevada condutividade à temperatura ambiente. Entre eles incluem-se compostos como MAg_4I_5 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{etc.}$), que são condutores de iões prata, e a β – alumina de sódio, que é um condutor de iões sódio. Este electrólito foi utilizado no desenvolvimento da célula de sódio – enxofre [36]. A crise dos anos setenta, provocada pelo aumento brusco dos preços do petróleo, levou a um maior consciencialização para a necessidade de desenvolver baterias e células de combustível para utilização em tracção de veículos eléctricos alternativos aos veículos movidos a combustíveis fósseis.

Os SPE encontram-se inseridos no contexto mais vasto dos electrólitos de estado sólido, tendo surgido recentemente, se comparados com os restantes. A desvantagem associada a este aspecto é o facto de terem que competir com materiais que já provaram as suas boas propriedades de transporte e a sua estabilidade. A grande vantagem dos SPE, apontada desde os primeiros tempos do seu estudo, reside na flexibilidade mecânica que os outros condutores iónicos não apresentam. Os SPE poderão ser acomodados numa célula electroquímica de formas que não são possíveis com electrólitos rígidos, permitindo diminuição do volume e da massa das células, com um aumento da estabilidade, da flexibilidade e da capacidade energética que pode advir de configurações inovadoras.

De seguida descrevem-se, de modo resumido, alguns dos principais sistemas de electrólitos sólidos, não poliméricos, desenvolvidos até hoje para aplicação em dispositivos electroquímicos: Electrólitos sólidos cristalinos, sólidos amorfos e sais fundidos.

Os **electrólitos sólidos cristalinos** conduzem iões H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Tl^+ , F^- , bem como numerosos catiões divalentes e trivalentes. A elevada condutividade iónica deve-se a uma elevada concentração de iões móveis e à baixa energia de activação para a movimentação dos iões entre locais de “hospedagem”.

A condução ocorre por “saltos” dos iões entre locais de “hospedagem” através de canais da estrutura cristalina. A estrutura destes electrólitos sólidos é normalmente uma complexa rede de canais ao longo dos quais os iões móveis se podem deslocar. O número de sítios disponíveis é normalmente muito superior ao número de iões presentes. Os iões móveis têm elevados coeficientes de difusão, sendo portanto condutores bastante rápidos. As estruturas cristalinas mais estudada no âmbito deste tipo de condutores são a β - alumina de sódio e o NASICON [36].

As β – aluminas de sódio são óxidos cerâmicos que são bons condutores à temperatura ambiente ($1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) [36] mas são normalmente utilizados a temperaturas superiores a 300 °C. A composição ideal de β – alumina é $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ mas, na prática, tem sempre algum excesso de Na_2O , resultando em composições como $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$.

NASICON e LISICON são acrónimos para Na e Li “superionic conductors”. O NASICON é uma estrutura não estequiométrica de zirconofosfosilicato, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$, $0 < x < 3$. A condutividade depende de x , com um valor óptimo para $x \approx 2$. Os LISICONs são soluções sólidas baseadas em fases estequiométricas como $\gamma\text{-Li}_2\text{ZnGeO}_4$ ou $\gamma\text{-Li}_3(\text{P,As,V})\text{O}_4$ contendo iões lítio intersticiais [36].

Os **electrólitos sólidos amorfos** formam-se quando líquidos ou soluções contendo iões arrefecem sem cristalizar. Este estado particular denomina-se vulgarmente estado vítreo e é característico do vidro.

Esta classe de electrólitos pode transportar um número bastante grande de iões, sendo de referir Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ e F^- . A maior parte dos vidros são obtidos através de um arrefecimento rápido a partir do estado líquido. A estrutura resultante é pouco diferente da estrutura do líquido.

Os sistemas vítreos podem ter composições bastante complexas, mas são no fundo constituídos por três componentes fundamentais: Redes formadoras, modificadores de rede e sais iónicos.

As redes formadoras são compostos covalentes como SiO_2 ou P_2S_5 que formam cadeias macromoleculares interligadas. Os modificadores de rede, normalmente óxidos ou sulfuretos como Ag_2O , Li_2O , Ag_2S ou Li_2S , interagem com a rede formadora, quebrando as ligações envolvendo oxigénio ou enxofre e introduzindo ligações iónicas, como se pode observar na figura 1:

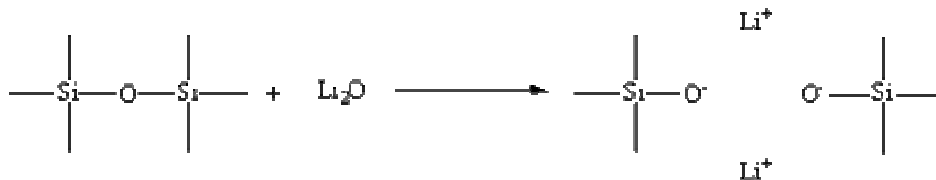


Figura 1.11 – Formação de ligações iónicas em electrólitos sólidos amorfos

A adição de sais (haletos ou algumas vezes sulfatos) aumenta significativamente a condutividade iónica. Os sais não reagem quimicamente com a estrutura macromolecular, sendo o seu arranjo ainda desconhecido, apesar de haver diversos estudos propondo arranjos que vão de grandes aglomerados de iões a distribuições uniformes por toda a rede.

A maior parte dos condutores deste tipo apresentam condutividades na ordem dos $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, mas alguns sulfatos, sulfuretos e haletos de molibdénio apresentam, à temperatura ambiente, condutividades bastante mais elevadas, entre os 10^{-2} e $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ [36].

Os **sais simples fundidos** ou as misturas eutéicas fundidas exibem geralmente condutividades iónicas elevadas ($>1 \text{ S.cm}^{-1}$) [36]. O electrólito mais comum utilizado em baterias de lítio de elevada temperatura é uma mistura eutéica de LiCl e KCl . A temperatura de fusão da mistura eutéica encontra-se bastante abaixo da do cloreto de lítio, exibindo ainda, no entanto, elevada condutividade. Os cloroaluminatos ($\text{AlCl}_3 - \text{MCl}$, $\text{M} =$ metal alcalino) têm igualmente pontos de fusão baixos, elevada condutividade e melhor estabilidade que a mistura eutéica de $\text{LiCl} - \text{KCl}$.

A principal desvantagem dos electrólitos de sais fundidos é a necessidade de se operar a temperaturas elevadas aliada ao uso de espécies químicas bastante reactivas, que levam à necessidade de observação de condições muito estritas de modo a

prevenir reacções com os componentes da célula, bem como para evitar a fuga de componentes activos.

Os electrólitos descritos nos parágrafos anteriores foram estudados com o objectivo de desenvolver componentes com características adequadas a células comerciais. No entanto, a rigidez destes materiais de matriz inorgânica leva a que não seja fácil o estabelecimento de um contacto aceitável entre o eléctrodo e o electrólito. Este facto é prejudicial ao bom funcionamento de uma célula electroquímica, por criar estrangulamentos que podem levar ao sobreaquecimento da célula. Os SPE foram vistos como uma possível solução para este problema.

1.4. Características gerais dos electrólitos poliméricos

Uma grande desvantagem dos materiais referidos na secção 1.3 é o facto de se tratar de sólidos cristalinos / vítreos, duros e bastante quebráveis. Como foi referido, não são capazes de assegurar um bom contacto com eléctrodos sólidos durante o funcionamento de um dispositivo electroquímico.

Em contraste com os electrólitos sólidos referidos, os materiais poliméricos têm propriedades mecânicas que permitem construir células completamente no estado sólido. Os polímeros amorfos de elevado peso molecular apresentam propriedades macroscópicas características dos sólidos, mas ao nível atómico, as movimentações das cadeias de polímero não são significativamente diferentes das de um líquido. Devido ao facto de não serem quebradiços, são capazes de estabelecer um bom contacto com o material do eléctrodo e, talvez mais importante, manter esse contacto em situações de *stress* como as de alteração de volume associadas às cargas e descargas rápidas que podem ocorrer. Para além disso, a inércia química conhecida dos plásticos oferece segurança no que toca a possíveis reacções entre eléctrodo e electrólito que possam pôr em causa a segurança da célula.

A literatura em geral atribui a designação “electrólito polimérico” a uma variada gama de electrólitos contendo polímeros, que nem sempre apresentam os atributos dos electrólitos sólidos poliméricos – SPE, alvo do estudo desde trabalho. Referem-se de seguida alguns destes materiais:

Um **electrólito sólido polimérico** é um sistema em que não está presente qualquer solvente líquido. A fase condutora de iões é formada pela dissolução de sais em polímeros polares de elevado peso molecular. Esta é a definição “original” de electrólito polimérico. O termo SPE refere-se a estes sistemas.

Os **electrólitos gel** são formados pela dissolução de um sal num líquido polar seguida da adição de um material polimérico inactivo que serve apenas para conferir estabilidade mecânica ao sistema. Polímeros com elevado momento dipolar formam géis com soluções orgânicas de sais [37]. Os electrólitos gel contêm normalmente 60 a 95 % de líquido orgânico com elevada constante dielétrica [1], encontrando-se entre os mais utilizados o carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), dimetilcarbonato (DMC) ou a γ – butirrolactona, ou seja, os mesmo líquidos utilizados como solventes para os electrólitos utilizados actualmente em células de lítio. Estes electrólitos, apesar de apresentarem uma apreciável consistência mecânica, padecem de alguns dos “males” dos electrólitos líquidos.

Os **electrólitos plasticizados** são essencialmente electrólitos gel, obtidos por adição de pequenas quantidades de solvente de elevada constante dielétrica (10 a 25 % [1]) a um electrólito polimérico para lhe aumentar a condutividade. Podem ser considerados, de um ponto de vista informal, como electrólitos gel com elevada viscosidade. As vantagens da sua apreciável condutividade são atenuadas pelos problemas característicos dos géis [30, 32, 38].

As **Borrachas iónicas** são essencialmente electrólitos líquidos contendo uma mistura de sais fundidos a baixa temperatura, transformados numa espécie de borraça pela adição de pequenas quantidades de um polímero de elevado peso molecular. Pretende-se desta forma preparar um material que combine as vantagens dos electrólitos sólidos referidos na secção 1.3 com a flexibilidade de um SPE [36]. Estes materiais encontram-se ainda numa fase relativamente precoce do seu desenvolvimento, uma vez que o seu estudo foi iniciado apenas em 1993 [39, 40].

Polielelectrólitos são polímeros que contêm centros iónicos como parte da sua estrutura monomérica. Nos polielelectrólitos, grupos carregados ligam-se quimicamente à estrutura do polímero, sendo os seus contra – iões que se encontram dispo-

níveis para migrar no meio aquoso, pelo qual se encontram solvatados [41]. Estes materiais são constituídos por um “esqueleto” de polímeros fluorados, ao qual se ligam quimicamente grupos sulfonato. Uma vez que os grupos carregados de sinais opostos tendem a ligar-se formando agregados imóveis, é necessário um solvente de polaridade elevada, quase sempre água, para atingir bons níveis de condutividade [36]. Exemplos de polieletrólitos são o poli(metacrilato de sódio) ou poli(estirenosulfonato de sódio). Em particular, são de referir os materiais condutores de prótons utilizados em membranas permutadoras de prótons (PEM) de células de combustível. O NAFION[®] é um exemplo de um destes materiais [42]. A janela de estabilidade electroquímica destes polieletrólitos aquosos é no entanto muito pequena relativamente à utilização de eléctrodos de lítio, limitando a sua aplicabilidade [37].

1.5. Características dos electrólitos sólidos poliméricos

Um SPE pode ser definido, de forma muito geral, como um condutor iónico obtido pela dissolução de sais em polímeros adequados de elevado peso molecular. Nos SPE, a condutividade iónica é o resultado da movimentação de iões ao longo da matriz polimérica. Uma outra interpretação é a que encara um SPE como uma solução sólida de um sal num polímero com características solvatantes adequadas para promover a dissociação do sal nos seus componentes iónicos. A principal diferença entre um SPE e os restantes electrólitos poliméricos (polieletrólitos e outros sistemas baseados em solventes de baixa massa molecular contendo polímeros) é que nos SPE, a movimentação de longo alcance dos iões ocorre sem que ocorra translação das moléculas do solvente, ou seja, dos segmentos da cadeia polimérica que contêm os grupos capazes de solvatar os iões [19]. Nos SPE as cadeias poliméricas encontram-se limitadas em termos de movimentação, não podendo participar em migrações de grande distância. Um factor essencial para migrações de grande distância dos iões é portanto, o processo dissociativo em que os catiões se deslocam entre locais de coordenação da mesma molécula ou de moléculas diferentes. Ao contrário do que acontece nos electrólitos sólidos amorfos ou cristalinos, os locais activos não se encontram em posições fixas, deslocando-se como resultado da movimentação das cadeias de polímero. As movimentações de curta distância das

cadeias poliméricas são por isso o passo determinante na movimentação iónica em electrólitos poliméricos simples [36].

O desenvolvimento de um electrólito não se limita a um exercício de melhoramento da condutividade, como foi explicado na primeira secção deste trabalho. Numa célula de estado sólido, o electrólito deve funcionar simultaneamente como separador e como condutor de iões. Deve portanto ser um material estável não só do ponto de vista químico e electroquímico como também do ponto de vista térmico e mecânico, tendo em vista a integridade da célula e a segurança dos utilizadores.

Entre os muitos requisitos, que dependerão sobretudo do tipo e da arquitectura da célula em que se insere, um electrólito deverá em primeiro lugar ter uma condutividade iónica suficiente para garantir uma densidade de corrente aceitável. Armand estimou $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ como o valor mínimo de condutividade aceitável à temperatura ambiente [7]. Valores de condutividade da ordem de 10^{-2} ou $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ são aconselháveis para um bom funcionamento de uma célula de lítio [2].

Um requisito de ordem económica, mas talvez o mais importante de todos – do ponto de vista do sucesso comercial de uma aplicação deste tipo – exige que o electrólito seja obtido a partir de uma matéria prima barata e de fácil aquisição. Materiais pouco comuns podem ter propriedades interessantes mas originar custos de produção inacceptáveis.

Finalmente, mas não menos importante, a tolerância ambiental do material do electrólito deve ser elevada. Os custos ambientais associados a um material pouco tolerado por organismos vivos podem ser incalculáveis, arruinando a viabilidade de projectos que tecnologicamente e comercialmente aparentam grande potencial.

Tendo em conta os aspectos focados nestes parágrafos, passar-se-á de seguida a uma análise detalhada das escolhas possíveis em termos de polímeros hospedeiros e sais de lítio que constam na literatura dedicada ao assunto.

1.5.1. Polímeros hospedeiros

Para que um polímero possa formar a base de um electrólito é necessário, antes de tudo, que seja capaz de coordenar catiões. Poliéteres, poliésteres, poliiminas ou politióis, que têm grupos que são coordenadores por excelência, dissolvem sais facilmente. O polietileno, $-(CH_2CH_2)_n-$, por exemplo, não tendo grupos coordenadores, não poderá servir como polímero hospedeiro [36].

Em solventes de baixa massa molecular, a solvatação de um catião depende sobretudo do número de moléculas que o rodeiam. Em polímeros de elevado peso molecular, os catiões serão preferencialmente coordenados por átomos da mesma cadeia, ou possivelmente podem sofrer alguma coordenação extra por átomos de cadeias vizinhas. Os locais de coordenação das cadeias deverão então ser capazes de assumir, em torno dos catiões, estruturas de dimensões adequadas.

Os estudos em poliéteres têm demonstrado que os locais de coordenação do poli(óxido de etileno), PEO, se organizam de forma quase ideal em torno dos catiões, o que resulta numa solvatação máxima. Já o poli(óxido de propileno), PPO, $\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, apesar de ser um polímero completamente amorfo, não tem a mesma capacidade para dissolver sais que o PEO [43, 44]. O mesmo se passa com o poli(óxido de metileno), PMO, $\text{---CH}_2\text{---O---}$.

1.5.1.1. O poli(óxido de etileno) como polímero hospedeiro

Desde que o conceito de electrólito polimérico foi introduzido, a maior parte da investigação desenvolvida tem-se baseado no estudo do PEO, como polímero hospedeiro. Apesar de muitos outros compostos terem sido alvo de estudo, numa tentativa de atalhar as limitações do PEO, sobretudo a sua tendência para cristalizar, o PEO continua a ser o polímero hospedeiro por excelência, merecendo por isso uma atenção especial no desenvolvimento desta consideração teórica.

O PEO é obtido da polimerização por abertura do anel do óxido de etileno (Figura 1.12). A acção de iniciadores aniónicos ou catiónicos resulta em polímeros com baixa massa molecular (20000). Para a obtenção de produtos com elevada massa molecular são necessários catalisadores aniónicos mais eficientes. Comercialmente, encontram-se disponíveis polímeros com massa molecular até 5×10^6 . O PEO é um polímero linear e a regularidade da sua unidade estrutural permite um elevado grau de cristalinidade envolvendo 70 a 85 % do polímero. A temperatura de fusão da fase cristalina é $T_m = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ e a sua transição vítrea é $T_g = -60 \text{ }^\circ\text{C}$. Trata-se de um polímero consideravelmente estável em termos químicos. Quando exposto ao ar degrada-se lentamente, baixando a sua massa molar devido sobretudo à formação de peróxidos (característica dos éteres) e à clivagem por acção da radiação UV [45].

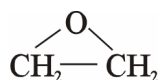


Figura 1.12 – óxido de etileno

A estrutura do PEO foi proposta por Takahashi et al. [46] a partir de dados de difracção de raios X, como sendo de 7 unidades de óxido de etileno em duas voltas de hélice, como se pode observar nas figuras 1.13 e 1.14:

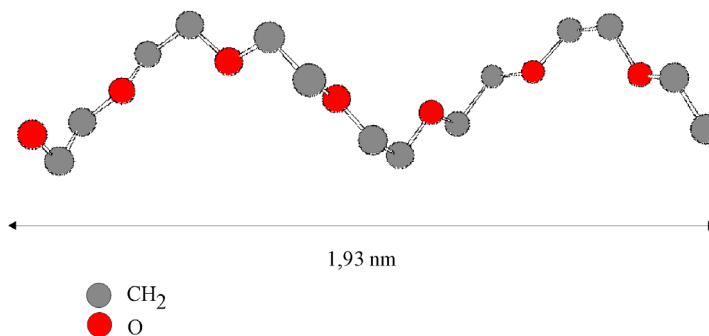


Figura 1.13 – Estrutura do PEO

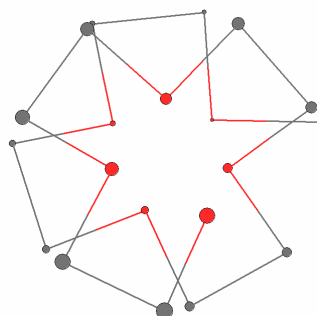


Figura 1.14 – Estrutura do PEO – Perspectiva axial

O PEO é compatível com uma vasta gama de plasticizantes, compostos de baixo peso molecular e outros polímeros. À temperatura ambiente o PEO é muito solúvel em água. É solúvel numa grande quantidade de solventes orgânicos como acetonitrilo, diclorometano e tetrahydrofurano entre outros [8].

A estrutura do PEO funciona como um ligando polidentado, com uma extraordinária habilidade para coordenar catiões, através dos átomos de oxigénio do grupo éter. Neste polímero, a distância entre oxigénios é a ideal para estabelecer ligações coordenadas catião – oxigénio. Deste facto resulta que uma grande gama de sais é solúvel em PEO, apresentando alguns dos SPE assim formados apreciável elevada estabilidade química e electroquímica. A figura 1.15 resume a solubilidade de complexos em PEO de vários catiões metálicos, para alguns aniões relevantes no estudo de SPE, de acordo com Armand [45].

O PEO de elevado peso molecular apresenta, no entanto, a desvantagem de ser propenso a cristalizar, quer na sua forma pura quer quando forma complexos com sais. Dado que a maior parte dos estudos indicam que a fase amorfa como o meio privilegiado para a ocorrência de condução iónica, tem-se sistematicamente tentado desenvolver novos e melhores arquitecturas para polímeros hospedeiros, no intuito de diminuir a cristalinidade dos sistemas, aumentando assim a condutividade iónica.

	Li^+	Na^+	$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
F^-	-	-	-	-	-	-	-
Cl^-	+	-	-	+	-	+	+
Br^-	+	+	-	+	+	+	+
I^-	+	+	+	+	+	+	+
NO_3^-	+	-	-	+			
SCN^-	+	+	+	+	+	+	+
ClO_4^-	+	+	+	+	+	+	+
CF_3SO_3^-	+	+	+	+	+	+	+
BPh_4^-	+	+	+		+		

Figura 1.15 – Formação de complexos entre PEO e alguns sais de metais monovalentes e divalentes. (+) Forma-se complexo (-) Não se forma complexo.

1.5.1.2. Outros exemplos de polímeros hospedeiros simples

O PPO é, logo a seguir ao PEO, um dos poliéteres mais estudados na produção de electrólitos., sobretudo por se tratar de um material amorfo. A tendência do PPO para não cristalizar deve-se ao grupo CH_3 extra no seu monómero. Este mesmo grupo torna infelizmente a coordenação de catiões mais difícil. A temperaturas superiores a $60 - 66^\circ\text{C}$, os sistemas PPO – sal não apresentam valores de condutividade comparáveis aos dos sistemas PEO – sal, em princípio devido ao impedimento estérico dos grupos CH_3 - laterais que limitam a movimentação segmental das cadeias, necessária para promover a condutividade. Para além disto, este impedimento reduz a intensidade das interacções polímero – sal, podendo inclusivamente levar à precipitação a temperaturas elevadas. O PPO tem poucas vantagens comparativamente com o PEO, mas tem sido bastante experimentado em situações que requerem um polímero hospedeiro simples e amorfo [43].

Outro polímero que tem sido bastante estudado é o azo-alcano poli(etilenimina), PEI. O polímero PEI linear é o análogo azotado do PEO, esperando-se por isso que tenha capacidades solvatantes semelhantes a este polímero. Trata-se de um polímero semi – cristalino com T_m ligeiramente inferior à do PEO e forma complexos amorfos com metais alcalinos e de transição. Face ao poder electrodoador do azoto, seria de esperar que as ligações polímero – catião fossem mais fortes. Verifica-se porém que a formação directa dos SPE é difícil devido à tendência para a quaternização no átomo de azoto [47].

Um dos polímeros que tem sido testado no Departamento de Química da Universidade do Minho [32-34, 48] é o poli(carbonato de trimetileno), PTMC, sintetizado pela empresa Shell International. Este polímero tem como unidade repetitiva o $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (figura 1.16). O polímero resulta da clivagem da ligação COO do monómero carbonato de trimetileno.

O interesse no estudo das possibilidades de aplicação do PTMC resulta de estudos recentes que mostram que carbonatos de alquilos acíclicos podem servir como hospedeiros para electrólitos sólidos poliméricos [49].

O PTMC é um elastômero amorfo de elevado peso molecular (3×10^5) e com T_g próximo da temperatura ambiente. Trata-se de um polímero muito transparente e flexível, logo, de fácil manuseamento [34].

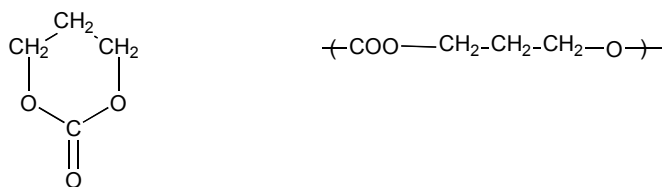


Figura 1.16 – Estrutura do monômero carbonato de trimetileno e do polímero poli(carbonato de trimetileno)

1.5.1.3. Estratégias para desenvolvimento de polímeros hospedeiros

As estratégias tendo em vista a preparação de polímeros que sirvam de base a melhores SPE têm sido muitas e diversificadas. Nesta secção abordar-se-ão apenas algumas que se consideram incontornáveis.

A tendência em termos de investigação em polímeros hospedeiros tem sido o estudo de possíveis modificações do PEO de modo a atenuar a sua cristalinidade. As alterações têm passado pela introdução de cadeias laterais e por mudanças na cadeia principal. Como exemplos podem referir-se os polímeros baseados em monómeros de metacrilatos cuja não linearidade propicia o entrelaçamento entre as várias cadeias com consequente melhoria das propriedades mecânicas e diminuição da cristalinidade.

Outras evoluções têm levado à produção de polímeros com outros heteroátomos: para além dos poli(iminoalcanos) podem referir-se os poli(tioalcanos), os poli(fosfazenos) e os poli(siloxanos). De entre estes, devem destacar-se os poli(fosfazenos) inicialmente desenvolvidos por Shriver et. al. [50] e, em particular, o poli(metoxietoxietoxi-fosfazeno), MEEP [51]; Este polímero permite obter condutividades apreciáveis à temperatura ambiente.

Na sequência de estudos conducentes à optimização das características da macromolécula hospedeira de um SPE surgiram recentemente novos materiais

designados genericamente por ORMOCERS (Organically Modified Ceramics), de entre os quais se destacam os ORMOLYTES (Organically Modified Silicate Electrolytes). Estes electrólitos são sólidos, estáveis até temperaturas de pelo menos 220 °C e são facilmente transformados em filmes. São obtidos por um processo de policondensação realizado à temperatura ambiente em solventes orgânicos ou em solução aquosa, o processo sol – gel. A principal vantagem destes materiais é a possibilidade de produção de nano – redes orgânico / inorgânico capazes de conjugar a capacidade do PEO para dissolver sais com a estabilidade mecânica e térmica da rede inorgânica [52]. Estes filmes são amorfos e apresentam boa estabilidade térmica e condutividade iónica mesmo à temperatura ambiente.

Na figura 1.17 encontram-se esquematizadas as estruturas químicas de polímeros recentemente desenvolvidos.

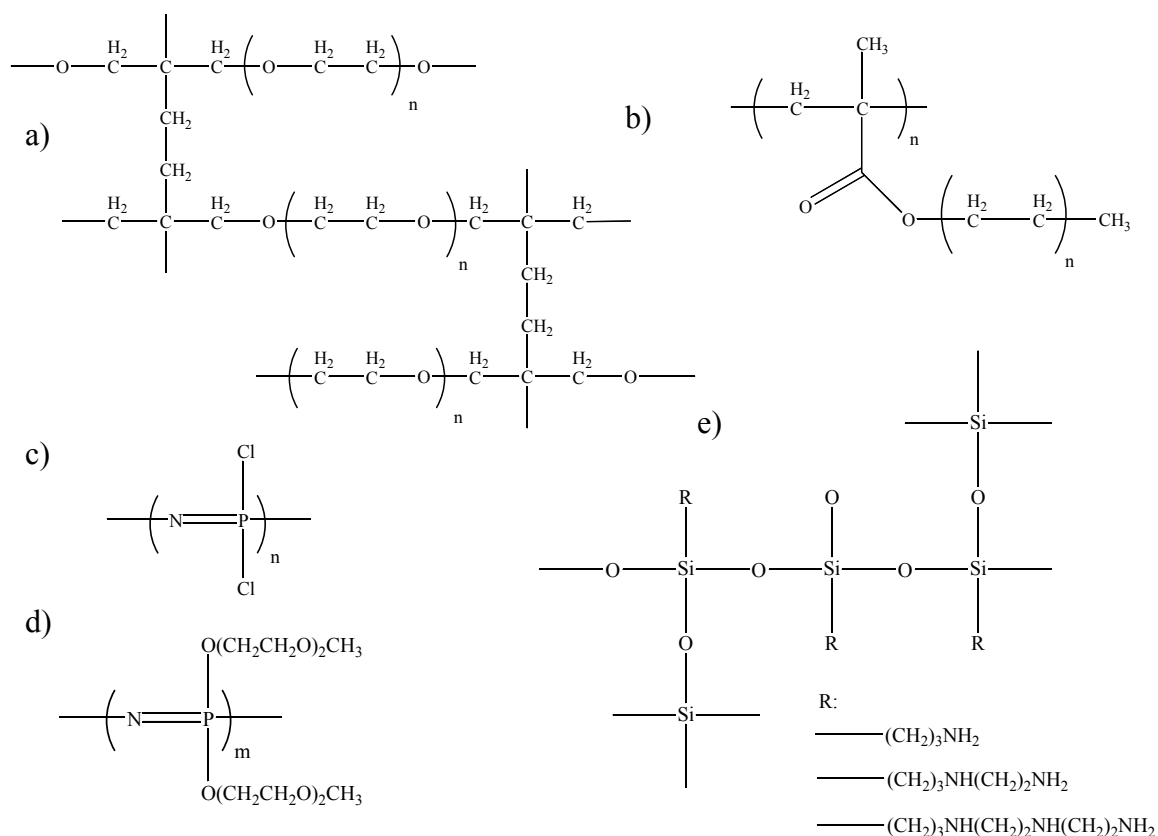


Figura 1.17 – Alguns polímeros recentes a) copolímero reticulado b) poliacrilato c) polifosfazeno d) poli(metoxietoxietoxi-fosfazeno), MEEP e) ORMOCER

1.5.2. Sais

Os factores que influenciam a formação de complexos polímero – sal podem ser resumidos da seguinte forma [20]:

- Uma elevada concentração de grupos polares (grupos éter, éster, amina, tiol) facilitam a formação de complexos.
- A flexibilidade das cadeias do polímero facilita as interacções polímero – sal.
- Polímeros com forças coesivas de baixa intensidade formam complexos catião alcalino – polímero com facilidade.
- Sais com baixa energia reticular formam complexos polímero – sal.

Quando se dissolve um sal num solvente (sólido ou líquido), há variações quer a nível de entalpia quer a nível de entropia. A variação global de entropia é devida a:

- i) Variação positiva de entropia devido à quebra das ligações ião – ião na rede cristalina e subsequente desordenamento dos iões;
- ii) Variação negativa de entropia provocada pelo “endurecimento” das cadeias do polímero, devido à coordenação dos catiões ou, no caso de solventes líquidos, devido ao maior ordenamento das moléculas de solvente em torno dos iões;

As principais alterações a nível de entalpia são devidas a:

- i) Variação positiva de entalpia devida à energia reticular do sal;
- ii) Variação negativa de entalpia devida à solvatação dos catiões;

A dissolução de um sal num polímero pode levar a uma variação global de entropia positiva ou negativa. Em electrólitos poliméricos, é comum a diminuição de entropia devida ao ordenamento das cadeias do polímero ultrapassar o aumento devido à maior desordem dos iões. A diminuição de entropia será maior para um polímero do que para um solvente líquido de baixo peso molecular. O ganho de entropia devido à maior desordem dos iões não será tão elevado como num líquido de elevada constante dieléctrica.

Uma vez que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, estas observações são consistentes com a existência de um termo $\Delta S < 0$, que assumirá importância maior a temperaturas elevadas, levando intuitivamente à precipitação do sal.

A variação de entropia na dissolução de sais em polímeros assume especial importância a temperaturas elevadas, mas é menos importante que a contribuição da variação de entalpia a temperaturas próximas da temperatura ambiente. A energia reticular do sal e a energia necessária para criar locais de coordenação adequados no polímero serão os factores determinantes. A energia da rede cristalina será tanto maior quanto maior a carga e menor o raio iónico. Se a conformação da cadeia polimérica for adequada para a solvatação dos catiões, então a redução de entropia é minimizada quando ocorre a solvatação. Por exemplo, na solvatação de um catião lítio, a geometria do PEO é tal que formará um anel de cinco lados.

As interacções electrostáticas entre catiões e aniões assumem maior significado em solventes apróticos e poliméricos do que em água e noutros solventes cujas moléculas se ligam por ligações de hidrogénio. Interacções ião – ião que persistam após a dissolução podem implicar a existência sobretudo de grandes aglomerados de pares iónicos desfavoráveis à condução iónica que se pretende em SPE. Estudos de espectroscopia vibracional [53] demonstram a importância das associações iónicas em SPE, que contribuem para uma diminuição da condutividade dos filmes. Por este motivo, a constante dieléctrica do polímero hospedeiro revela-se determinante na sua escolha, tendo em vista uma boa complexação dos catiões do sal.

Enquanto que em solventes nos quais existem ligações de hidrogénio, tanto catiões como aniões se encontram solvatados, em solventes apróticos e poliméricos, apenas os catiões o estão. A variação de entalpia resultante da dissolução de sais em polímeros dependerá também, em grande parte, da energia da ligação coordenada entre catiões e centros de coordenação do polímero.

A entalpia de solvatação de um sal num polímero pode ser interpretada à luz das teorias ácido – base macios/duros. Com base neste princípio poderá com alguma certeza, prever-se a estabilidade de soluções sal – polímero.

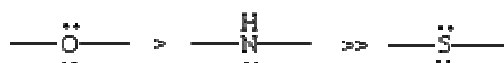
i) Ácidos duros são catiões sem electrões de valência, com baixa polarizabilidade, como por exemplo catiões de metais alcalinos e alcalino – terrosos.

ii) Ácidos macios são catiões grandes com alguns electrões na camada de valência, podendo estes ser eventualmente removidos. Catiões deste tipo têm nuvens electrónicas que se distorcem mais facilmente, sendo mais polarizáveis que os ácidos duros.

iii) Bases duras são ligandos pequenos e não polarizáveis com grupos altamente electronegativos, como por exemplo o oxigénio dos éteres.

iv) Bases macias são bases com ligandos mais polarizáveis como o átomo de enxofre em tioéteres.

As interacções mais fortes ocorrem entre ácidos e bases macios ou entre ácidos e bases duros. Para poliéteres como os vulgarmente estudados como possíveis electrólitos poliméricos, a interacção será mais forte para catiões como Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} . Os melhores grupos coordenadores para estes ácidos duros serão:



O PEO consegue solvatar a maior parte dos catiões metálicos incluindo metais alcalinos, alcalino – terrosos, metais de transição, lantanídeos e terras raras. O seu poder solvatante é quase comparável ao da água, o que se deve, com certeza, à semelhança em termos de grupo doador entre éteres e água. Ao contrário da água, os éteres não são capazes de solvatar aniões. Os aniões têm portanto um papel importante na solubilidade de sais em poliéteres [36].

Enquanto que em solventes como a água os aniões são estabilizados pelas ligações de hidrogénio, em solventes pouco polares – como por exemplo os polímeros – a estabilidade do anião depende em grande parte da dispersão de carga. Neste tipo de solventes, é favorecida a solvatação de aniões volumosos capazes de deslocalizar a carga. Exemplos deste tipo de aniões são o I^- (base macia) ou o CF_3SO_3^- (base dura). A ordem crescente de estabilidade na formação de ligações anião – poliéter será [36]:



Esta ordem é também a ordem crescente da energia reticular dos sais formados por estes aniões e um dado catião. Tendo em conta o que foi referido acerca de estabilidade de ligações poliéter – catião, pode concluir-se que sais com aniões monovalentes poliatómicos como LiCF_3SO_3 ou LiClO_4 serão facilmente dissolvidos em poliéteres. Sais contendo aniões monoatómicos serão solúveis se contiverem aniões volumosos e polarizáveis como I^- ou Br^- . Os fluoretos são insolúveis. Sais formados por catiões e aniões macios como AgI não são solúveis em poliéteres. Caso o sal seja formado por um catião macio como Ag^+ e um anião duro como CF_3SO_3^- , haverá competição pelo catião entre o anião e os oxigénios dos grupos éter. Um factor a considerar na dissolução de sais é que sais com aniões monovalentes volumosos terão energias reticulares baixas [8].

Os aniões mais estudados e que mostraram poder ser de utilidade prática em electrólitos poliméricos são ClO_4^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, BPh_4^- , PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- e SCN^- .

As considerações puramente químicas não são, infelizmente, suficientes para que um determinado sal seja considerado apto para uma aplicação comercial envolvendo electrólitos poliméricos. Os perigos associados ao perclorato, ClO_4^- , por exemplo, restringem o seu uso comercial. O hexafluoroarseniato (V) é um ácido de Lewis, que quando associado ao ião lítio pode induzir a cisão da cadeia polimérica. Apesar de este anião ser pouco tóxico, os produtos da sua redução podem sê-lo, uma vez que o arsénio é, desde o século passado, reconhecido como sendo extremamente venenoso [8, 36].

Estas considerações práticas levaram ao desenvolvimento de uma nova geração de aniões não coordenantes com extensa deslocalização de carga. Um passo muito significativo foi dado com o bis(trifluorometoxisulfonil)imida - TFSI - $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ [54]. As moléculas deste anião são mecanicamente flexíveis, possuem grande electronegatividade, uma boa deslocalização de carga e exibem interações mais fracas com os metais alcalinos e o azoto que o oxigénio do poliéter. Para além disto, o anião TFSI tem um efeito plasticizante nos electrólitos poliméricos que se deve à facilidade com que ocorre rotação em torno das ligações C-N centrais. Como consequência, os electrólitos poliméricos baseados em PEO e LiTFSI apresentam boa

estabilidade química, electroquímica e térmica, para além de terem baixo grau de cristalinidade devido ao efeito plasticizante do TFSI.

1.6. Condutividade iónica em SPE

Os diversos modelos explicativos do transporte iónico em SPE resultam, em primeiro lugar da interpretação de modelos macroscópicos. A dependência da condutividade de SPE com a temperatura tem sido extensamente estudada desde o princípio, e tem dado pistas importantes de forma a desvendar os mecanismos através dos quais os iões são transportados. Armand et al. [7] verificaram que a variação da condutividade iónica, σ , com a temperatura não obedece necessariamente a uma lei de Arrhenius como os electrólitos sólidos amorfos,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.1)$$

sendo por vezes mais correctamente representada por uma equação de Vogel – Tamman – Fulcher (VTF):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-B}{(T - T_0)}\right] \quad (1.2)$$

Onde:

- $\sigma_0 = \frac{A}{T^{1/2}}$, sendo A uma constante;
- B é uma constante relacionada com uma energia de activação aparente;
- T_0 é a temperatura à qual a entropia configuracional tende para zero, podendo ser relacionada com T_g ;

Esta equação é uma relação fundamentalmente empírica, originalmente formulada para descrever as propriedades de líquidos super – arrefecidos. Permite descrever a difusão de moléculas não carregadas através de meios desordenados como fluidos ou polímeros, em termos das “teorias do volume livre”, que interpretam a dinâmica

rotacional e translacional das cadeias de polímeros em termos de criação e ocupação de espaços livres [26].

A verdade é que se têm relações muito diversas entre condutividade e temperatura [55] na gama de temperaturas normalmente estudada (20 a 100 °C), nomeadamente:

- Comportamento VTF a qualquer temperatura;
- Comportamento Arrhenius a temperaturas baixas e VTF a temperaturas mais elevadas;
- Comportamento Arrhenius em toda a gama de temperaturas, mas com diferentes energias de activação: E_A elevada abaixo de T_g e E_A mais baixa a temperaturas superiores;
- Comportamento VTF a temperaturas ligeiramente superiores a T_g , mas Arrhenius a temperaturas mais elevadas;
- Comportamento muito pouco semelhante a um comportamento Arrhenius ou VTF [56];

A figura 1.18 ilustra esta diversidade de comportamentos, para alguns sistemas simples baseados em PEO [44]:

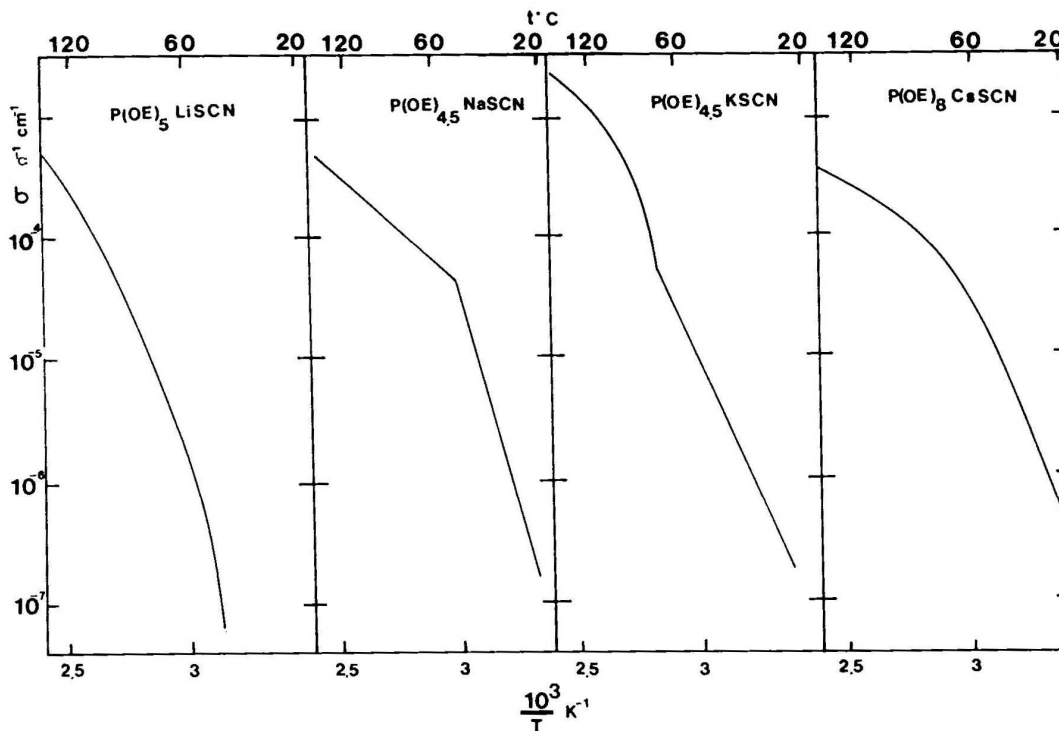


Figura 1.18 – A diversidade de relações Condutividade – Temperatura em SPE

No início da investigação em SPE, após a descoberta da estrutura cristalina do PEO, foram sugeridos alguns mecanismos simplistas para a condução de iões em SPE. Armand et al. interpretaram a condução iónica através do salto dos catiões entre locais activos vazios dentro dos “túneis” formados pelas hélices de PEO, por analogia com os mecanismos de condução dos electrólitos sólidos conhecidos na época [7, 44]. Shriver propõe em 1981 um mecanismo que pressupõe a criação de um túnel no interior de uma dupla hélice de PEO para que a migração dos iões ocorra [57].

Os estudos de RMN de Berthier et al. demonstraram que acima do ponto de fusão da fase cristalina do PEO, há um equilíbrio entre a fase cristalina e a fase amorfa, sendo que o aumento da temperatura leva a uma gradual fusão da fase cristalina na fase amorfa [21]. O aumento na condutividade verificado com o aumento da temperatura, mesmo a temperaturas bastante acima da temperatura de fusão da fase cristalina era então incompatível com um mecanismo de condução em fase cristalina.

O modelo de transporte iónico aceite hoje em dia foi proposto por Ratner e Shriver [55, 58] é conhecido como a Teoria da Percolação por Dinâmica de Ligações (Dynamic Bond Percolation Theory). De acordo com este modelo, a condutividade é vista como uma combinação de movimentações cooperativas ião – polímero com movimentação ocasional independente do ião. A movimentação de catiões e aniões é vista de forma diferente. Enquanto que os primeiros se movem através da formação e quebra de ligações coordenadas com locais de hospedagem conjugada com a própria dinâmica das cadeias do polímero, a movimentação dos aniões é o resultado de saltos entre espaços vazios criados pela dinâmica natural das cadeias do polímero.

Este modelo sugere que a movimentação segmental das cadeias do polímero fornece espaço vazio para que os catiões se possam difundir por acção do campo eléctrico imposto.

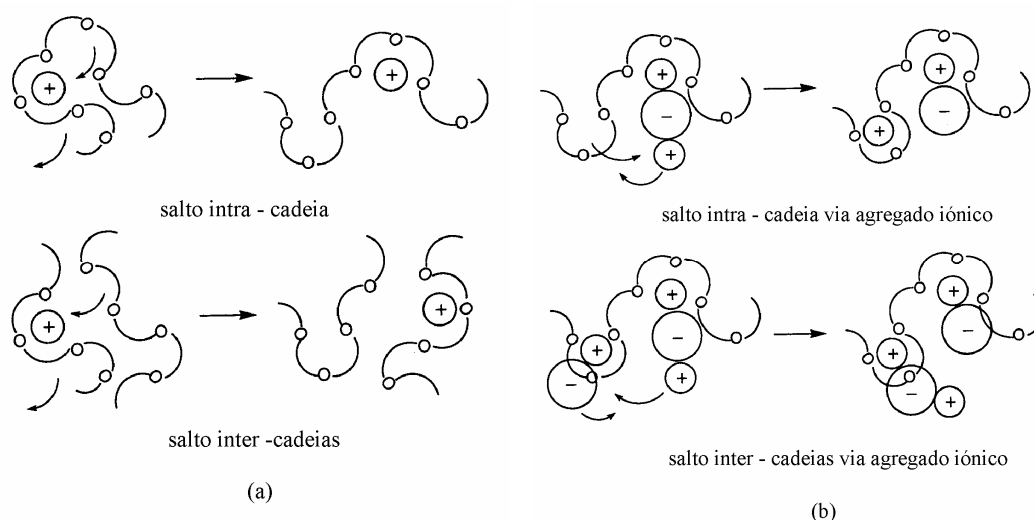


Figura 1.19 – Representação da movimentação de um catião num SPE: (a) assistida apenas pela movimentação da cadeia polimérica; (b) Tendo em conta as contribuições dos agregados iônicos.

A figura 1.19 (a) permite compreender como pode ocorrer a movimentação de catiões entre centros de coordenação da mesma cadeia ou de cadeias adjacentes, promovida pelos movimentos segmentais das cadeias do polímero. Este é um modelo demasiado simplista, uma vez que não leva em consideração as interações entre iões. Na figura 1.19 (b) esquematiza-se o modo como os agregados iônicos podem contribuir para o mecanismo de condutividade. A segunda figura mostra um caso extremo em que a condutividade resulta da transferência de catiões entre agregados, servindo o polímeros apenas como uma “âncora” para os agregados. Qualquer um dos mecanismos esquematizados na figura 1.19 é possível, dependendo a sua importância relativa da concentração de sal na matriz polimérica [36].

Apesar de todos os avanços, o mecanismo de condução de catiões em SPE ainda não se encontra plenamente estabelecido. As técnicas empregues até agora têm permitido avançar com estes mecanismos que, note-se, são meramente especulativos. Para os substantiar poderá ser necessária a utilização de técnicas mais sofisticadas de modelação molecular. O próprio autor da teoria da percolação reconhece as suas fragilidades [55], frisando que até ao momento não existe um modelo que permita, a nível microscópico, descrever de forma satisfatória o transporte iónico em SPE.

Mesmo a nível macroscópico, apesar de pontualmente ser possível adaptar os dados experimentais a modelos de volume livre, falta ainda um modelo unificador que permita conjugar a diversidade de padrões observados para a variação da condutividade de diversos SPE com diversos factores.

As fragilidades dos modelos existentes têm permanentemente sido evidenciadas, quer pela observação de elevadas condutividades em SPE com elevado grau de cristalinidade [25], quer pondo em causa a aplicabilidade dos próprios modelos do volume livre que, no fundo, têm direccionado toda a investigação em SPE [23]. De qualquer forma, a troca de argumentos em torno desta questão é uma prova de vitalidade da investigação em SPE.

1.6.1. Associação iónica e o seu efeito no transporte iónico

Para que a condutividade iónica de um SPE seja elevada, é necessário que a concentração de espécies carregadas e a sua mobilidade sejam elevadas. Este facto torna-se evidente se considerarmos que a condutividade iónica se pode expressar por:

$$\sigma = \sum n_m q_m \mu_m \quad (1.3)$$

n_m – concentração das espécies carregadas

q_m – carga das espécies carregadas

μ_m – mobilidade das espécies carregadas

Para um sal MX dissolvido num polímero hospedeiro, a formação de pares iónicos, $[MX]^0$ resulta num aumento da concentração de espécies neutras, logo, numa diminuição da concentração de espécies transportadoras de carga. Poderão também formar-se agregados maiores. Estes agregados, apesar de poderem ter carga eléctrica, como por exemplo $[M_2X]^+$ ou $[MX_2]^-$, terão mobilidades reduzidas quando comparadas com as dos iões livres, o que irá necessariamente afectar a condutividade. Por estes motivos, a compreensão dos fenómenos de associação iónica é fundamental no estudo do transporte iónico em electrólitos poliméricos.

A formação de pares iónicos em solução é largamente dependente da constante dieléctrica, ϵ , do solvente. À medida que a concentração de sal numa solução

aumenta, a distância interiônica diminui e as interações ião – ião tornam-se progressivamente mais significativas. A formação de pares iônicos ocorre a concentrações tanto mais baixas quanto menor for a constante dielétrica do solvente. Em poliéteres, $\epsilon \cong 5-10$, valor muito baixo, quando comparado por exemplo com o valor de ϵ para a água ($\epsilon=78,5$), não é possível negligenciar a existência de associações iônicas, mesmo para concentrações de sal reduzidas. A formação de pares iônicos é uma preocupação a ter em conta no estudo de SPE, uma vez que contribui de forma negativa para a condução iónica [36, 53].

1.6.2. Condutividade e concentração de sal

Quando um sal é dissolvido numa matriz polimérica, a condutividade do polímero aumenta devido à adição de espécies transportadoras de carga. Contudo, à medida que a concentração de sal é aumentada, verifica-se que a condutividade atinge um máximo, diminuindo de seguida. A diminuição da condutividade é interpretada como o resultado da ligação de espécies iónicas a cadeias adjacentes (“ionic cross linking”), diminuindo a mobilidade segmental destas cadeias [33]. A diminuição de condutividade pode também ser interpretada pela formação de agregados iónicos imóveis. A diminuição do número de “locais de hospedagem” disponíveis no polímero e consequente aumento da quantidade de agregados iónicos leva a que, apesar de se encontrarem disponíveis mais iões, a condutividade normalmente diminui [36], como se pode verificar pela figura 1.20:

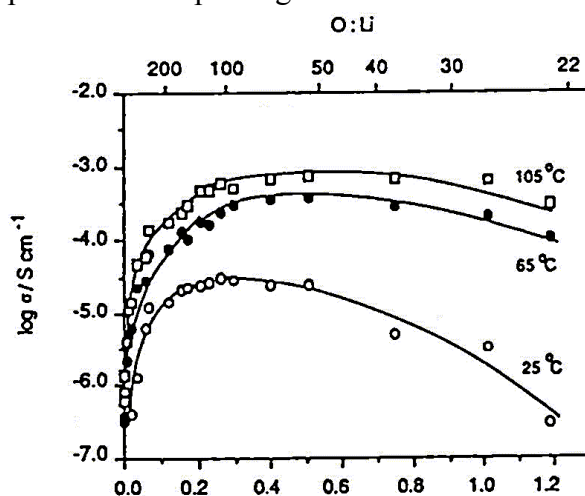


Figura 1.20 – Variação da condutividade com a concentração para um SPE PEO:LiClO₄ [8]

A observação mais imediata é que a baixas concentrações de sal, a condutividade é regulada pela quantidade de portadores de carga disponíveis. Há uma concentração óptima que permite a maximização dos valores de condutividade, a partir da qual começam a existir muitas interações ião – ião, agregados iónicos e crescentes dificuldades na movimentação dos iões que resultam numa diminuição dos valores da condutividade.

O estudo da condutividade em função da concentração de sal tem-se revelado fundamental, não só no que toca à formulação de proporções ideais entre polímero e sal, mas também relativamente à melhor compreensão dos fenómenos envolvidos na condução iónica.

1.6.3. Condutividade e pressão

Os estudos têm demonstrado de forma consistente que a condutividade diminui com o aumento da pressão aplicada ao electrólito [59]. O gráfico da figura 1.21 demonstra claramente esta tendência. Estes resultados são perfeitamente compreensíveis em termos da teoria do volume livre, se tivermos em conta que um aumento de pressão levará a uma diminuição do espaço vazio, por onde os iões se poderão deslocar. Estes resultados são um argumento em favor da compreensão da condutividade em SPE como um fenómeno sobretudo associado ao estado amorfo dos polímeros, uma vez que o aumento de pressão levará o polímero a evoluir no sentido de um maior ordenamento – estado cristalino.

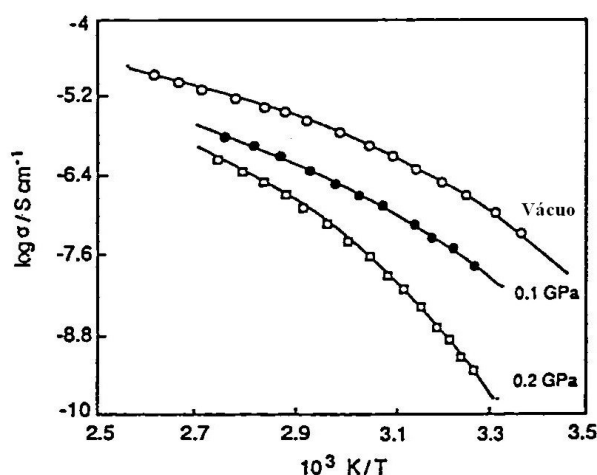


Figura 1.21 – Condutividade em função de $1/T$ para $(PPO)_8LiCF_3SO_3$ a diferentes pressões [8]

1.6.4. Aditivos utilizados em SPE: plasticizantes e nanopartículas de materiais cerâmicos

Para além do PEO e dos polímeros referidos na secção 1.5.1., existem muitos outros polímeros identificados como potenciais hospedeiros para utilização em SPE. Infelizmente, a maioria apresenta T_g elevada ou cristalinidade substancial que podem comprometer a sua capacidade para funcionar como condutores iónicos, pelo menos em gamas de temperatura de interesse.

Uma vez que a condutividade se encontra relacionada sobretudo com a flexibilidade segmental das cadeias poliméricas, a condutividade de um complexo polímero : sal pode ser aumentada por adição de uma substância aprótica e polar de baixa massa molecular: um plasticizante. Conforme foi referido na secção 1.2.6., os plasticizantes são capazes de actuar como “lubrificantes”, aumentando a flexibilidade de movimentação da matriz polimérica e diminuindo a temperatura de transição vítrea. Esta maior mobilidade segmental das cadeias do polímero leva a um aumento significativo da condutividade. Verifica-se inclusivamente que o aumento de condutividade dos SPE plasticizados se pode relacionar directamente com a diminuição da T_g [30].

Os diversos estudos envolvendo a utilização de plasticizantes [30, 32, 60, 61] demonstram que a utilização de quantidades moderadas de plasticizantes leva a aumentos razoáveis de condutividade.

Entre os plasticizantes mais experimentados contam-se o carbonato de propileno, a γ -butirolactona, o carbonato de trimetileno, o dietil ftalato ou até segmentos de PEO com baixa massa molecular [61]. Verifica-se no entanto que a maior parte destes plasticizantes são demasiado agressivos para com eléctrodos de lítio ou de inserção. Para além disso, a sua natural volatilidade leva a que ocorra perda de plasticizante por evaporação com a consequente diminuição de condutividade. A utilização de SPE plasticizados não ajuda portanto na construção das desejadas células de estado sólido com o mínimo de gasto em vedação e isolamento e consequente flexibilidade de arquitectura. Para além disso, a processabilidade de filmes finos diminui com a adição de plasticizantes.

O grande objectivo no que toca ao estudo de SPE plasticizados continua a ser o desenvolvimento de um electrólito dimensionalmente estável em que seja optimizado o compromisso entre a elevada condutividade e a menor quantidade possível de plasticizante. Poder-se-á aqui referir por exemplo, os estudos de M. Armand que desenvolveu SPE plasticizados com tetra alquilsulfamidas ($R_1R_2NSO_2NR_3NR_4$) não voláteis com resultados apreciáveis quer em termos de condutividade quer em termos de reactividade para com os eléctrodos de lítio. Este estudo levou ainda à formulação de um novo conceito de plasticizante: sais de persulfonimidas já referidos na secção 1.5.2., cujos aniões apresentam um invulgar deslocalização de carga que resulta num pronunciado efeito plasticizante [54].

Entretanto surgiu uma nova forma de contornar os problemas associados à utilização de plasticizantes líquidos, através da adição aos filmes de SPE de partículas, constituídas por materiais cerâmicos, com dimensões da ordem dos nanómetros (nanopartículas). Esta técnica constitui uma forma inovadora de plasticizar os filmes [62]. Os estudos revelam que deste modo é possível aumentar a condutividade diminuindo ao mesmo tempo a tendência para cristalizar do PEO. Estes efeitos assemelham-se aos dos plasticizantes líquidos. Devido a este facto, alguns autores referem-se a uma plasticização sólida quando abordam o assunto [1, 63]. Estes novos materiais são geralmente denominados SPE nanocompósitos.

Entre os materiais utilizados contam-se óxidos de metais como TiO_2 ou Al_2O_3 . Os factores que levam ao aumento da condutividade não são ainda totalmente compreendidos, havendo no entanto sugestões de que as interacções ácido – base entre as partículas cerâmicas e as cadeias básicas do polímero levam a um aumento da desordem que por sua vez diminui a intensidade das interacções entre o polímero e os catiões lítio [64].

As observações têm indicado que para além do aumento da condutividade, as nanopartículas aumentam o número de transporte do catião lítio, factor a ter em conta no que diz respeito à construção de electrólitos para células de lítio [63]. Trata-se no entanto de uma técnica que está ainda numa fase precoce do seu desenvolvimento, sendo necessários estudos mais apurados para se poder conhecer as suas potencialidades.

1.7. Perspectiva sobre o desenvolvimento de aplicações de SPE

As vantagens da utilização de SPE na produção de células de lítio já foram referidas na secção 1.1. e são o argumento que levou a que uma grande parte da investigação em SPE fosse orientada no sentido do desenvolvimento deste tipo de dispositivos electroquímicos. A possibilidade de construção de células com configurações inovadoras é extremamente atractiva em termos comerciais.

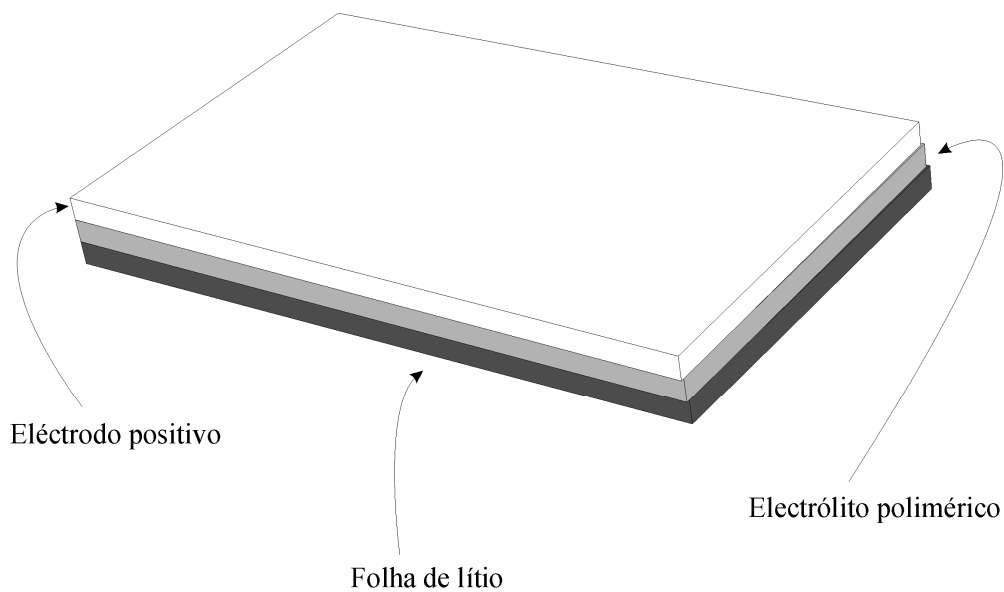


Figura 1.22 – Configuração possível de uma célula LPB de estrutura básica



As células podem facilmente ser fabricadas laminando os componentes, de acordo com a figura 1.22, de forma a obter uma estrutura flexível e compacta, com uma espessura total a rondar os 200 μm [2]. As geometrias possíveis para células com esta flexibilidade dependem quase só da imaginação ou da adequação em termos de engenharia, de forma a possibilitar um aumento da área de contacto entre o electrólito e os eléctrodos. Na figura 1.23 encontram-se resumidos alguns dos projectos mais importantes no que toca ao desenvolvimento de protótipos de células LPB para utilização em veículos eléctricos (Electric Vehicle – EV) [2].

Projecto	Apoio	Electrólito	Cátodo
AEA Technology, UK	União Europeia	PEO – LiClO ₄	V ₆ O ₁₃
IREQ-3M-ANL, Canada-EUA	USABC	M-PEO-LiClO ₄ - LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	V ₆ O ₁₃
Danionics, Dina- marca	União Europeia	Gel	V ₆ O ₁₃
YUASA, Japão	LIBES	Electrólito poli- mérico	LiCoO ₂
CEREM, França	Bolloré Techn EDF	PEO-LiX	VO _x

Figura 1.23 – Principais projectos de investigação e desenvolvimento de protótipos de células LPB para aplicação em EV [2]

Até ao momento, a elevada reactividade do eléctrodo de lítio, aliada à modesta condutividade dos SPE produzidos tem levado a que sejam escassos os exemplos de aplicações de LPB bem sucedidas. Um dos consórcios que se tem mostrado mais activo no desenvolvimento nesta área é constituído pela Hydro Québec – Yuasa – 3M que apresentou em 1998, sob o patrocínio do programa USABC, uma bateria de células de lítio (electrólito Gel-SPE) com uma capacidade de 119 Ah para utilização em veículos eléctricos [65].

Para além deste sucesso, deve ainda referir-se a construção pela YUASA, em 1998, de uma célula primária de lítio (Figura 1.24), também baseada num electrólito Gel-SPE, com um volume de 0,2 mL e com uma espessura de apenas 0,3 mm, que apresenta performances comparáveis às das actuais células com electrólito líquido, com as vantagens que são reconhecidas às células de estado sólido [65].

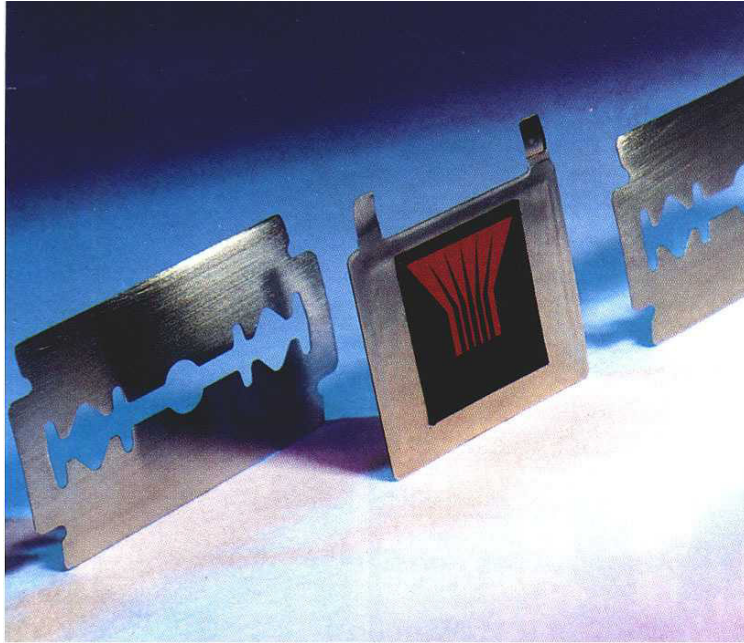


Figura 1.24 – Célula primária de lítio YUASA

Apesar de toda a conjugação de estudos no sentido da construção de células secundárias de lítio baseadas em SPE, a condutividade desta classe de electrólitos não atinge ainda valores aceitáveis em termos comerciais, como foi já referido. No entanto, a procura de soluções alternativas não parou e tem levado à obtenção de resultados assinaláveis. As células de ião de lítio têm alcançado progressos notáveis pela incorporação de polímeros nos seus electrólitos. Apesar de não se tratar de células verdadeiramente “de estado sólido”, conseguem já uma estabilidade mecânica assinalável e uma retenção de líquido por parte da matriz polimérica que permite uma processabilidade de “quase verdadeiro estado sólido”, encontrando-se já no mercado algumas aplicações comercialmente competitivas.

Um dos trabalhos que deve ser referido é o desenvolvido pela Bellcore (actualmente Telcordia) que foi aplicado com bastante sucesso a células secundárias de iões lítio. Trata-se da *Lithium Hybride Polymer Electrolyte battery* (LiHPE). O electrólito utilizado é um electrólito híbrido, no sentido de se tratar de um sistema com dois componentes: Uma matriz polimérica porosa que é preenchida por um electrólito líquido.

A matriz polimérica utilizada é um copolímero de fluoreto de vinilideno com hexafluoropropileno (PVDF-HFP). Para criar as porosidades, o copolímero é plastificado com dibutil-ftalato, que é removido por acção de um solvente adequado. A matriz polimérica ganha assim uma “memória micro – porosa” que pode ser preenchida por um electrólito líquido, de LiPF_6 em carbonato de etileno (EC). Consegue-se deste modo um electrólito com elevada consistência mecânica [66]. A tecnologia desenvolvida pela Bellcore foi já vendida a mais de 20 companhias com o nome PLiONTM (plastic lithium ion).

Entre as companhias a utilizar a tecnologia PLiONTM contam-se a Electrofuel, a Hitachi-Maxell, a Toshiba ou a Yuasa. O desenvolvimento de células pequenas, extremamente finas leves e flexíveis, com invólucros de plástico é já uma realidade bastante avançada, focando-se sobretudo na aplicação em telemóveis, computadores portáteis e PDAs. Na figura 1.25 pode observar-se a célula da Matsushita – Panasonic baseada na tecnologia PLiONTM, a primeira deste género a ser comercializada, já desde 1999 [67]:



Figura 1.25 – Célula PLiONTM Matsushita – Panasonic

Muitos dos avanços que ocorreram na tecnologia de células de iões lítio resultaram dos programas estatais de desenvolvimento de veículos eléctricos. Os esforços do USABC e do National Renewable Energy Laboratory (NREL), por exemplo, levaram ao desenvolvimento de uma nova geração de células de lítio, num esforço conjunto com a LG Chem Ltd. e da Compact Power Inc. que culminou na construção do veículo eléctrico mais rápido do mundo movido a células de lítio, o Racer 2.

Este veículo é movido com células que de forma algo confusa são denominadas células “Lithium-Ion polymer”. Na realidade, estas células contêm um separador de poliolefina em que o electrólito líquido é retido por capilaridade. É de notar, no entanto, os avanços conseguidos e o reconhecimento por parte da indústria de que a tecnologia do futuro, em termos de sistemas de propulsão para veículos eléctricos reside na electroquímica do lítio [68].



Figura 1.26 – Célula de lítio utilizada no Racer 2

Apesar de nenhuma das inovações referidas utilizar ainda electrólitos SPE “secos”, a grande evolução que se tem observado e o esforço de investigação efectuado em todo o mundo leva a pensar que a sua utilização como uma alternativa comercialmente viável aos actuais sistemas de propulsão será um dia possível.

Um outro domínio de possível aplicação de SPE é o fabrico de **células de combustível**. Esta tecnologia, inicialmente desenvolvida para aplicação em unidades de grande capacidade, como instalações de “load levelling”, tem assistido a progressos consideráveis, sendo hoje possível encontrar unidades de dimensões reduzidas para aplicação, por exemplo, em veículos eléctricos. As células de combustível convertem directamente energia química em energia eléctrica de forma limpa, eficiente e silenciosa. Trata-se de células electroquímicas que diferem das restantes apenas no facto de os reagentes serem continuamente fornecidos pelo exterior e os produtos de reacção serem continuamente removidos. A reacção química global combina hidrogénio e oxigénio (do ar) para produzir água.

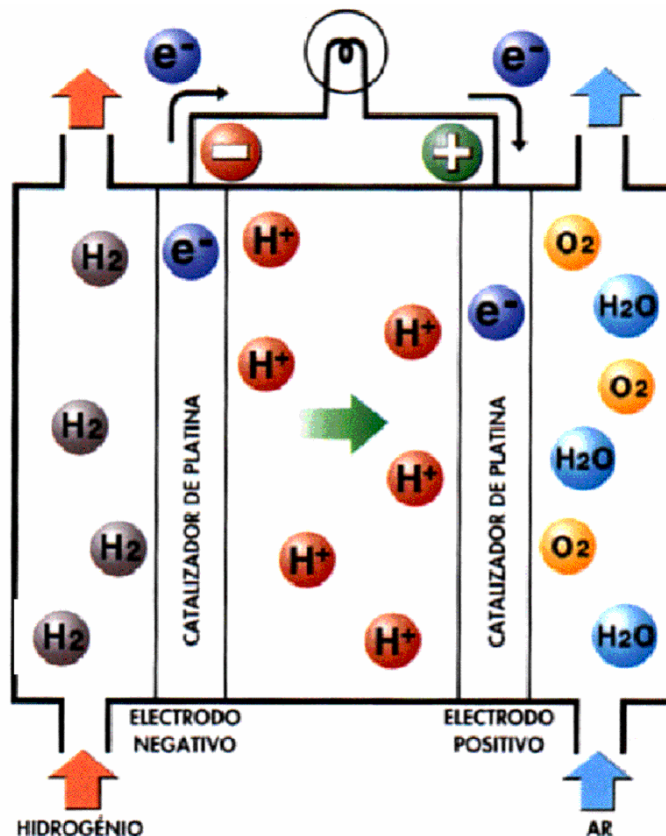


Figura 1.27 – Esquema de funcionamento de uma célula de combustível

A chave de todo o processo de funcionamento de uma célula de combustível reside no electrólito que neste caso é um condutor de protões. Os polieletrólitos e sobretudo o NAFION® representam hoje em dia uma fatia considerável dos electrólitos utilizados em células de combustível, sendo componentes fundamentais das chamadas PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cells).

Na realidade, estas membranas não são verdadeiramente sólidas nem conduzem verdadeiramente protões. Contêm sim regiões aquosas entre as cadeias dos polímeros, sendo as moléculas de água transportadoras de protões, conforme esquematizado na figura 1.27. O principal problema associado a estas membranas é o facto de serem bastante permeáveis ao hidrogénio, reduzindo assim a sua eficiência devido a “curto-circuito”. Para além disto, o elevado conteúdo de água da matriz do polímero exige que durante o seu funcionamento não exceda temperaturas de 100°C , o que implica a utilização de catalisadores caros como por exemplo platina [42].

Apesar de ainda não serem alternativas comercialmente acessíveis a todos os consumidores, os veículos equipados com células de combustível são já uma reali-

dade comercial. O desenvolvimento de células de combustível com características inovadoras estará intimamente ligado ao desenvolvimento de melhores electrólitos sólidos condutores de protões.

Um exemplo do interesse da sociedade em implementar este novo tipo de combustíveis é o projecto “Fuel Cell Bus Club”, programa com o alto patrocínio da União Europeia e com o apoio de várias empresas Europeias, entre as quais a Daimler Chrysler, que permitiu o fornecimento de autocarros equipados com células de combustível a 10 cidades europeias, entre elas a cidade do Porto, em Portugal. Os STCP (Sistemas de Transporte Público do Porto) têm em funcionamento, desde Janeiro de 2004, três autocarros equipados com PEFC [69]. A figura 1.28 apresenta esquematicamente, a distribuição dos principais componentes dos autocarros em circulação na cidade do Porto.

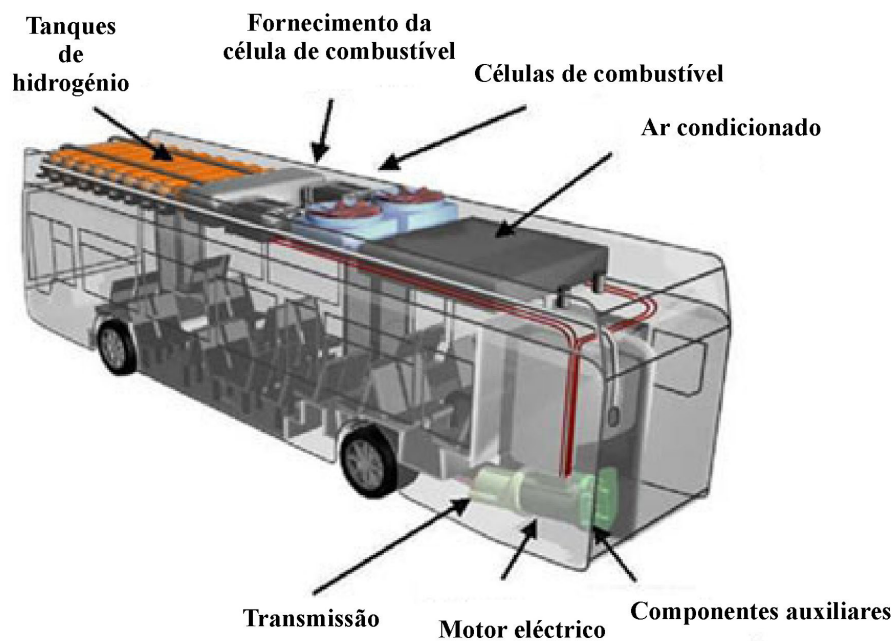


Figura 1.28 – Autocarros a funcionar no âmbito do programa “Fuel Cell Bus Club” [69]

Uma das aplicações mais prometedoras de SPE são os **materiais electrocrómicos** para utilização em sistemas electro-ópticos como mostradores electrocrómicos, moduladores ópticos, espelhos de reflectância regulável para veículos, óculos de sol e janelas inteligentes (smart windowTM) para controle de transferência de energia em edifícios e veículos [36].

Os materiais electrocrómicos são capazes de variar as suas propriedades ópticas de uma forma reversível e persistente por aplicação de um impulso eléctrico. O electrocromismo provoca uma mudança reversível de cor, resultante da inserção / extracção de electroquímica de electrões e iões (tipicamente H^+ ou Li^+) em materiais inorgânicos. Os dispositivos electrocrómicos são células electroquímicas com múltiplas camadas que incorporam pelo menos um material electrocrómico. São constituídos por um filme condutor eléctrico transparente depositado num vidro, um filme de material electrocrómico, um electrólito, um contra eléctrodo a operar conjuntamente com o material electrocrómico e um condutor eléctrico.

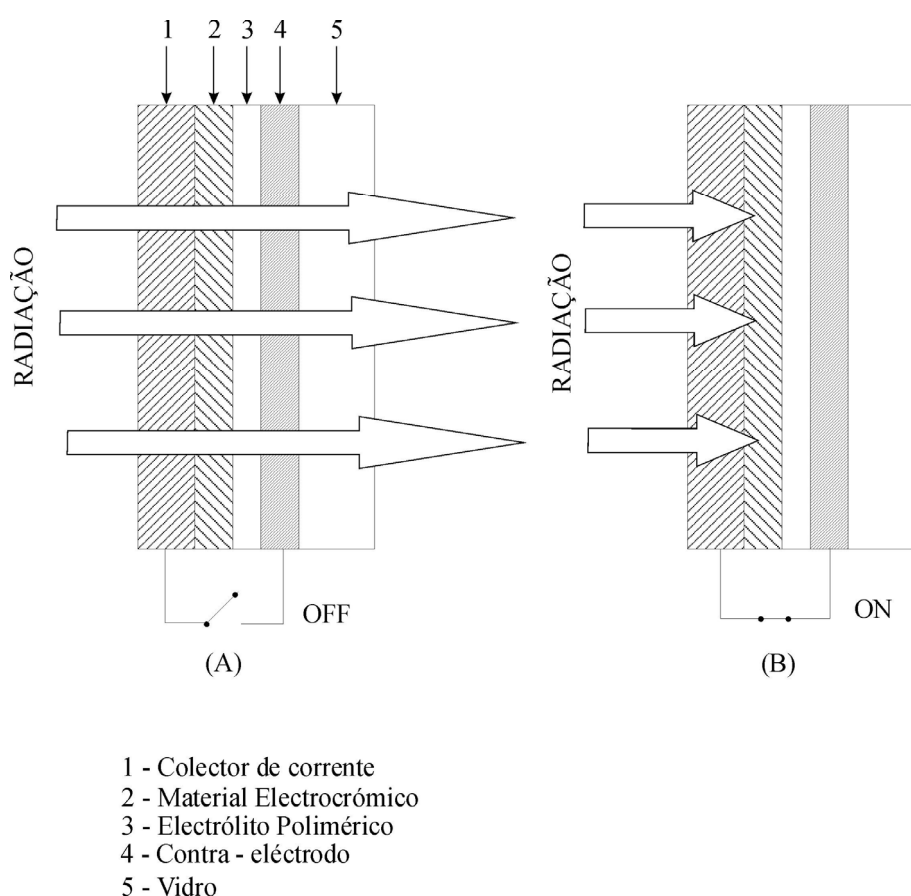


Figura 1.29 – Esquema de funcionamento de um dispositivo electrocrómico

A utilização de SPE em dispositivos electrocrómicos favorecerá a sua processabilidade, minimizando os problemas já referidos que habitualmente se associam à utilização de electrólitos líquidos ou de sólidos não poliméricos.

Os avanços apresentados nesta secção servem não apenas para ilustrar possíveis domínios de aplicação de SPE, mas para também para oferecer ao leitor uma pers-

pectiva sobre a forma como a tecnologia tem evoluído neste domínio. Salienta-se que as excelentes propriedades dos SPE ainda não foram mimetizadas por qualquer outro tipo de electrólito sólido. Apesar dos excelentes avanços registados em termos de tecnologias alternativas, a disponibilização comercial de verdadeiros electrólitos poliméricos no estado sólido ainda não foi alcançada. A opinião geral dos cientistas e engenheiros aponta no sentido da continuação de investigações apuradas tendo em vista o verdadeiro “salto qualitativo” que representaria a utilização de SPE em dispositivos electroquímicos.

Nos dias de hoje, a indústria automóvel parece ter apostado de forma quase definitiva nas células de combustível para a propulsão de veículos eléctricos. Este facto pode ter arredado as células de lítio (bem como os outros sistemas electroquímicos secundários) da possibilidade de utilização em tracção de veículos. Convém no entanto não esquecer que mesmo em veículos eléctricos as células de lítio poderão desempenhar funções auxiliares de extrema importância. Em termos de tracção, uma célula auxiliar de lítio poderia servir para, por exemplo, fornecer a potência extra necessária para a aceleração durante uma ultrapassagem. No fundo, interessa deixar claro que existem múltiplas e variadas possibilidades de aplicação para células secundárias de lítio baseadas em SPE “secos”, mesmo em domínios em que aparentemente toda a tecnologia se encontra já disponível.

Em conclusão, importa ressaltar a grande versatilidade da indústria e a forma quase imprevisível como a ciência e a tecnologia evoluem, criando soluções inovadoras onde inicialmente estas não se vislumbram. Estas características levaram a que seja possível, hoje em dia, observar uma nítida tendência para a miniaturização e flexibilização das células de iões lítio. Convém não esquecer que os horizontes que hoje se começam a atingir foram em primeiro lugar perspectivados pelas investigações em SPE, que em muito contribuíram em “know how” para as aplicações tecnológicas de ponta do presente. A procura da verdadeira “célula de estado sólido” continua no entanto activa em múltiplos centros de investigação de todo o mundo. Por vezes a natureza tem a capacidade de esconder o que está debaixo dos nossos olhos. Quem sabe se todo este esforço não trará, já no dia de amanhã, a solução que todos procuram?

1.8. Referências bibliográficas

1. J.M. Tarascon and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**: p. 359-367.
2. C.A. Vincent and B. Scrosati, *Modern Batteries*. 1997, New York: John Wiley & Sons Inc.
3. J.M. Parker and P.V. Wright, *Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)*. Polymer, 1973. **14**: p. 589.
4. P.V. Wright, *Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide)*. Br. Polym. J., 1975. **7**: p. 319-327.
5. P.V. Wright, *An anomalous transition to a lower activation energy for dc electrical conduction above the glass - transition temperature*. Journal of Polymer Science, 1976. **14**: p. 955-957.
6. A.A. Blumberg, S.S. Pollack, and C.A.J. Hoeve, J. Polym. Sci., 1964. **2**: p. 2499.
7. M.B. Armand, J.M. Chabagno, and M.J. Duclot. in *Proceedings of the Second International Conference on solid electrolytes*. 1978. St. Andrews.
8. F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. 1991: VCH Publishers, Inc.
9. J.R. MacCallum, F.M. Gray, C.A. Vincent, and J.R.M. Giles, *Patent application US5196484*. 1993.
10. J.R. MacCallum, J.C. Smith, M.J. Smith, D.E. Gwin, W.H. Boon, and T.C. Forschner, *Patent application EP1307936*. 2003.
11. J.R. MacCallum, J.C. Smith, M.J. Smith, D.E. Gwin, W.H. Boon, and T.C. Forschner, *Patent application US2003170546*. 2003.
12. X. Sun, W. Xu, and C.A. Angell, *Patent application US2004053137*. 2004.
13. S.F. Cogan and D.R. Rauh, *Patent application US5327281*. 1994.
14. C. Poinsignon, J.-Y. Sanchez, M. Armand, and V.d.Z. Bermudez, *Patent application FR2681328*. 1993.
15. C. Poinsignon, J.-Y. Sanchez, M. Armand, and V.d.Z. Bermudez, *Patent application US5283310*. 1994.
16. M. Munshi and A. Zafar, *Patent application US6664006*. 2003.
17. J.R. MacCallum, M.J. Smith, M.M. Silva, and S.C. Barros, *Patent application EP00306636*. 2000.

18. J.R. MacCallum, M.J. Smith, M.M. Silva, and S.C. Barros, *Patent application EP885520010731*. 2002.
19. C.A. Vincent, *Polymer Electrolytes*. Chemistry in Britain, 1989: p. 391-395.
20. D.F. Shriver, R. Dupon, and M. Stainer, *Mechanism of ion conduction in alkali metal-polymer complexes*. Journal of Power Sources, 1983. **9**: p. 585.
21. C. Bethier, G. W, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, and P. Rigaud, *Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts - poly(ethylene oxide) adducts*. Solid State Ionics, 1983. **11**: p. 91-95.
22. G. Mao, R.F. Perea, W.S. Howells, D.L. Price, and M.-L. Saboungie, *Relaxation in polymer electrolytes on the nanosecond timescale*. Nature, 2000. **405**: p. 163-165.
23. J.T. Bendler, J.J. Fontanella, M.F. Shlesinger, and M.C. Wintersgill, *The need to reconsider traditional free volume theory for polymer electrolytes*. Electrochimica Acta, 2003. **48**: p. 2267-2272.
24. Y.G. Andreev and P.G. Bruce, *Polymer electrolyte structure and its implications*. Electrochimica Acta, 2000. **45**: p. 1417-1423.
25. Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, and P.G. Bruce, *Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes*. Nature, 2001. **412**: p. 520-523.
26. J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Second Edition ed. 1991, Glasgow: Blackie Academic & Professional.
27. D.R. Payne and P.V. Wright, *Morphology and ionic conductivity of some lithium ion complexes with poly(ethylene oxide)*. Polymer, 1982. **23**: p. 690-693.
28. B.L. Pakpe, M.A. Ratner, and D.F. Shriver, *Conformation and ion-transport models for the structure and ionic conductivity in complexes of polyethers with alkali metal salts*. J. Electrochem. Soc., 1982. **August 1982**: p. 1694-1701.
29. R. Neat, M. Glasse, R. Linford, and A. Hooper, *Thermal history and polymer structure: Implications for solid-state battery design*. Solid State Ionics, 1986. **18&19**: p. 1088-1092.
30. C. Labrèche and J. Prud'homme, *Preferential solvation and free volume as inter-related features governing ion conduction in plasticized polyether electrolytes*. Journal of Power Sources, 1999. **81-82**: p. 130-136.
31. Y.-C. Lee, M.A. Ratner, and D.F. Shriver, *Ionic conductivity in the poly(ethylene malonate) / lithium triflate system*. Solid State Ionics, 2001. **138**: p. 273-276.

32. M.M. Silva, S.C. Barros, M.J. Smith, and J.R. MacCallum, *Study of novel lithium salt-based, plasticized polymer electrolytes*. Journal of Power Sources, 2002. **111**: p. 52-57.
33. M.M. Silva, S.C. Barros, M.J. Smith, and J.R. MacCallum, *Characterization of solid polymer electrolytes based on poly(trimethylene carbonate) and lithium tetrafluoroborate*. Electrochimica Acta, 2004. **49**: p. 1887.
34. M.J. Smith, M.M. Silva, S.C. Barros, and J.R. MacCallum, *Preparation and characterization of a lithium ion conducting electrolyte based on poly(trimethylene carbonate)*. Solid State Ionics, 2001. **140**: p. 345-351.
35. S.C. Barros, *Tese de Mestrado - Estudo de polímeros condutores*. 2001.
36. F.M. Gray, *Polymer Electrolytes*. RSC Materials Monographs, ed. J.A. Connor. 1997: The Royal Society of Chemistry.
37. F.M. Gray, *Mixed Polymer Systems*, in *Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1*, J.R. MacCallum and C.A. Vincent, Editors. 1987, Elsevier Applied Science. p. 139-172.
38. H. Yang and G.C. Farrington. *Effect of a low molecular weight plasticizer on the electrical and transport properties of zinc polymer electrolytes*. in *Proceedings of the second international symposium on polymer electrolytes*. 1990. Siena: Elsevier, New York, 1990.
39. C.A. Angell, C. Liu, and E. Sanchez, *Rubbery solid electrolytes with dominant cationic transport and high ambient conductivity*. Nature, 1993. **362**: p. 137-139.
40. C.A. Angell, J. Fan, C. Liu, Q. Lu, E. Sanchez, and K. Xu, *Li-conducting ionic rubbers for lithium battery and other applications*. Solid State Ionics, 1994. **69**: p. 343.
41. L. Dominguez and W.H. Meyer, *Solid Polyelectrolytes*. Solid State Ionics, 1998. **28-30**: p. 941-949.
42. T. Norby, *The promise of protonics*. Nature, 2001. **410**: p. 877-878.
43. M. Watanabe and N. Ogata, *Ionic Conductivity of Poly(propylene oxide) Electrolytes*, in *Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1*, C.A.V. J. R. MacCallum, Editor. 1987, Elsevier Applied Science. p. 39-68.
44. M.B. Armand, J.M. Chabagno, and M.J. Duclot, *Poly-ethers as solid electrolytes*, in *Fast Ion Transport in Solids*, M. Vashishta, Shenoy, Editor. 1979, Elsevier North Holland, Inc.: Amsterdam. p. 131-136.
45. M.B. Armand, *Current State of PEO-Based Electrolyte*, in *Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1*, C.A.V. J. R. MacCallum, Editor. 1987, Elsevier Applied Science. p. 1-22.

46. Y. Takahashi and H. Takadoro, *Macromolecules*, 1973. **6**: p. 672.
47. J.M.G. Cowie, *Conductivity in Non-main Chain Oxide Systems and some linear analogues*, in *Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1*, C.A.V. J. R. MacCallum, Editor. 1987, Elsevier Applied Science. p. 69-102.
48. S.C. Barros, M.M. Silva, M.J. Smith, and J.R. MacCallum, *Preparation and characterization of a novel polymer electrolyte based on lithium hexafluoroarsenate*. aceite para Materials Science Forum, 2003.
49. G.Y. Gu, S. Bouvier, C. Wu, R. Laura, M. Rzeznik, and K.M. Abraham, *Electrochimica Acta*, 2000. **45**: p. 3127.
50. P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P. Austin, and H.R. Allcock, *Solid State Ionics*, 1986. **18-19**: p. 258.
51. J.S. Tonge and D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 1987. **134**: p. 269.
52. S.M.G. Correia, V.d.Z. Bermudez, M.M. Silva, S. Barros, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, A.P.P.d. Almeida, and M.J. Smith, *Morphological and conductivity studies of di-ureasil xerogels containing lithium triflate*. *Electrochimica Acta*, 2002. **47**: p. 2421-2428.
53. B.L. Papke, R. Dupon, M.A. Ratner, and D.F. Shriver, *Ion-pairing in polyether solid electrolytes and its influence on ion transport*. *Solid State Ionics*, 1981. **5**: p. 685-688.
54. M. Armand, W. Gorecki, and R. Andreani. *Perfluorosulphonimide Salts as Solute for Polymer Electrolytes*. in *Proceedings of the Second International Symposium on Polymer Electrolytes*. 1990. Siena: Elsevier, New York, 1990.
55. M.A. Ratner, *Aspects of the Theoretical Treatment of Polymer Solid Electrolytes: Transport Theory and Models*, in *Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1*, C.A.V. J. R. MacCallum, Editor. 1987, Elsevier Applied Science. p. 173-236.
56. E.A. Rietman, M.L. Kaplan, and R.J. Cava, *Lithium ion - poly(ethylene oxide) complexes. Effect of anion on conductivity*. *Solid State Ionics*, 1985. **17**: p. 67.
57. J.M. Parker, P.V. Wright, and C.C. Lee, *A double helical model for some alkali metal ion - poly(ethylene oxide) complexes*. *Polymer*, 1981. **22**: p. 1305-1307.
58. M.A. Ratner and D.F. Shriver, *Ion transport in solvent - free polymers*. *Chem. Rev.*, 1988. **88**: p. 109-124.
59. J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.P. Calame, F.P. Pursel, and D.R. Figueroa, *Effect of pressure on conductivity in poly(ethylene oxide) complexed with alkali metal salts*. *Solid State Ionics*, 1983. **9&10**: p. 1139-1146.
60. S. Rajendran and T. Uma, *Characterization of plasticized PMMA-LiBF₄ solid polymer electrolytes*. *Bull. Mater. Sci.*, 2000. **23**(1): p. 27-29.

61. E. Tsushida, H. Ohno, K. Tsunemi, and N. Kobayashi, *Lithium ionic conduction in poly(methacrylic acid) - poly(ethylene oxide) complex containing lithium perchlorate*. Solid State Ionics, 1983. **11**: p. 227.
62. J.E. Weston and B.C.H. Steele, *Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes*. Solid State Ionics, 1982. **7**: p. 75.
63. F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries*. Nature, 1998. **394**: p. 456-458.
64. E. Quartarone, P. Mustarelli, and A. Magistris, *PEO based composite polymer electrolytes*. Solid State Ionics, 1998. **110**: p. 1-14.
65. K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, *An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries*. Electrochimica Acta, 2000. **45**: p. 1501-1508.
66. J.-M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P.C. Warren, *Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries*. Solid State Ionics, 1996. **86-88**: p. 49-54.
67. <http://panasonic.co.jp/mbi/en/index.html>.
68. M.A. Keyser, A. Pesaran, M. Mihalic, J.-S. Yu, S.-R. Kim, M. Alamgir, and D. Rivers. *Thermal Characterization of Advanced Lithium-Ion Polymer Cells*. in *Third Advanced Automotive Battery Conference*. 2003.
69. <http://www.fuel-cell-bus-club.com/>

Capítulo 2

Parte Experimental

2. Parte Experimental

O presente capítulo tem como objectivo descrever as técnicas envolvidas na preparação e caracterização dos SPE preparados no âmbito desta dissertação, bem como os fundamentos teóricos que se encontram a montante das mesmas. Neste contexto, procede-se a uma descrição dos equipamentos do laboratório de electrólitos poliméricos da Universidade do Minho, nomeadamente as câmaras de luvas com atmosfera inerte e os instrumentos de medição de condutividade, de calorimetria diferencial de varrimento e de análise termogravimétrica. Abordar-se-ão igualmente os procedimentos laboratoriais associados à preparação dos electrólitos poliméricos e à manipulação de toda a instrumentação e reagentes.

2. Parte experimental

2.1. Considerações iniciais

A investigação e o desenvolvimento em electrólitos sólidos poliméricos têm-se focado sobretudo na procura de formulações cujo comportamento se aproxime, tanto quanto possível, ao de um material ideal, com as vantagens das propriedades físico – químicas superiores dos plásticos, que alie a máxima condutividade à melhor resistência mecânica, térmica e electroquímica.

Para minimizar ambiguidades em termos de resultados experimentais, é importante uma boa descrição dos procedimentos envolvidos na preparação e posterior análise dos SPE preparados. Como se referiu anteriormente, as propriedades dos polímeros, incluindo os SPE dependem grandemente da sua “história”, quer em termos térmicos, quer em termos de diversos pormenores críticos, sejam a velocidade de evaporação do solvente, o tempo de secagem, etc [1].

Neste ponto do trabalho pretende-se focar de forma tão sucinta e rigorosa quanto possível os seguintes aspectos do trabalho experimental:

- i) Equipamento preparativo
- ii) Preparação dos filmes de SPE
- iii) Técnicas de caracterização dos filmes de SPE
- iv) Reagentes utilizados

2.2. Equipamento preparativo

2.2.1. As câmaras de luvas

Tratando este trabalho da caracterização de SPE, é fundamental que a preparação dos filmes de SPE, bem como a sua caracterização seja efectuada em ambiente anidro, evitando-se assim eventuais contaminações com água do material preparado [2].

A presença de água no material irá inevitavelmente falsear os resultados experimentais, tanto ao nível de medições de condutividade iónica como em termos da determinação das características que são determinantes na avaliação das propriedades dos SPE preparados, como T_g , T_m ou T_d .

Para garantir a preparação e análise, em condições anidras dos filmes de SPE preparados, o laboratório de electrólitos poliméricos da Universidade do Minho dispõe, nas suas instalações, de três câmaras de luvas estanques. As três câmaras de luvas, denominadas **preparativa**, de **caracterização** e de **armazenamento** [3], têm características bastante semelhantes, diferindo sobretudo nas suas dimensões e nas funções que lhes são destinadas. Na figura 2.1 pode observar-se uma fotografia da câmara de caracterização:



Figura 2.1 – A câmara de luvas de caracterização

Estas câmaras de luvas, construídas nas oficinas gerais da Universidade do Minho, proporcionam uma atmosfera de argon, onde é possível proceder à prepara-

ção e à análise dos filmes de SPE, minimizando o risco de eventuais contaminações. A figura 2.2. permite compreender melhor a constituição de uma câmara de luvas:

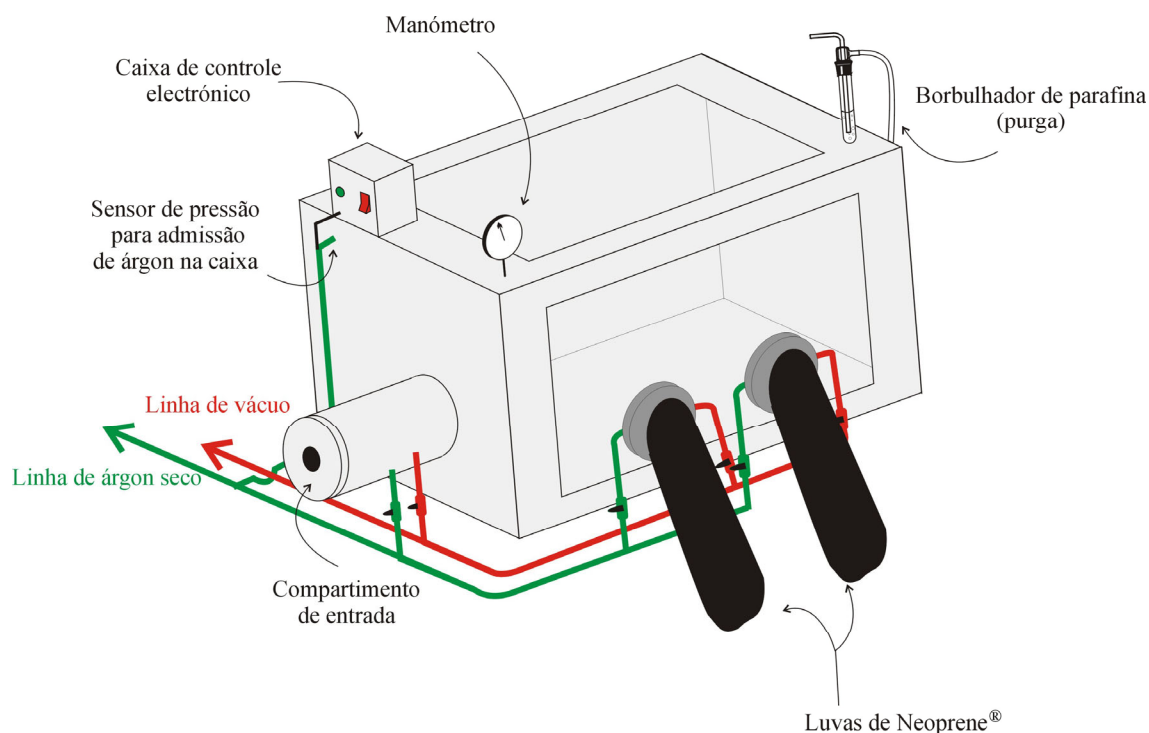


Figura 2.2 – Esquema de uma câmara de luvas

As câmaras de luvas são, essencialmente, compartimentos fechados com paredes de aço inoxidável de 3 mm de espessura e com duas janelas, uma frontal e uma superior, de Perspex® (polimetilmetacrilato) incolor, que permitem respectivamente, a visualização e a iluminação do interior das câmaras.

A atmosfera de argon no interior das câmaras de luvas é fornecida por uma linha de argon (Air Liquide, N50) com um teor de água inferior a 3 ppm. Antes de ser admitido nas câmaras de luvas, o argon passa por uma coluna de aço inox contendo 6 kg de peneiros moleculares (BDH, tipo 4A, pellets), que efectua a sua secagem.

Após algum tempo de utilização, é necessário proceder à regeneração da coluna de peneiros moleculares. Este processo tem como objectivo a remoção da água retida na coluna. Para tal, a coluna é isolada da linha de fornecimento, evacuando-se todo o argon no seu interior. De seguida, mantém-se a coluna a uma temperatura de 200 °C durante 60 minutos. Posteriormente faz-se passar argon no sentido oposto ao

normal, durante 180 minutos. Admite-se então novamente árgon e isola-se a coluna até que a temperatura iguale a do ambiente.

As câmaras de caracterização e armazenamento possuem ainda um sistema próprio de recirculação de árgon, que consiste numa bomba que promove a passagem de toda a atmosfera por colunas de peneiros moleculares próprias, absorvendo assim qualquer vestígio de água. Este processo é accionado por temporizadores, duas vezes por dia.

A pressão no interior das câmaras é superior à pressão atmosférica, o que permite que, no caso de haver um contacto com o exterior, por exemplo devido à porosidade do Perspex®, o fluxo de gás ocorra sempre no sentido interior – exterior, impedindo a contaminação no interior. A pressão mantém-se constante através de um mecanismo de auto – regulação constituído por um sensor de pressão e um borbulhador de parafina. Sempre que a pressão no interior diminui, o sensor de pressão admite árgon da linha. Por outro lado, quando a pressão aumenta, para valores superiores ao da pressão da coluna de parafina líquida no borbulhador, o árgon é libertado, diminuindo a pressão na câmara. O nível da parafina encontra-se regulado para valores de pressão de cerca de 30 mm de H₂O. A utilização de parafina nesta purga impede ainda entrada de água, insolúvel naquele líquido.

O material ou equipamento a introduzir nas câmaras de luvas é previamente seco em estufa, sempre que as características do material o permitam. O acesso às câmaras é feito pelo compartimento lateral de entrada. Este compartimento pode ser completamente selado, uma vez que dispõe de duas portas amovíveis, uma interior e outra exterior. O compartimento possui ainda ligações às linhas de árgon e de vácuo. Após a colocação, no compartimento de entrada, do material a transferir para a caixa, o compartimento é purgado por acção da linha de vácuo. Após a purga, é admitido árgon no compartimento. Este procedimento deve ser repetido pelo menos três vezes, e permite uma total eliminação de contaminantes atmosféricos provenientes do ar do laboratório.

A manipulação de objectos é feita através de um par de luvas de neoprene® (policloroprene). Estas luvas estão fixas ao rebordo de duas aberturas circulares com

152 mm de diâmetro com portas amovíveis, que podem ser removidas a partir do interior da luva, permitindo o acesso à câmara. Estas portas amovíveis, quando fechadas, isolam o interior da luva do interior da câmara. Quando se efectuam manuseamentos de material, as portas encontram-se pousadas no interior da câmara.

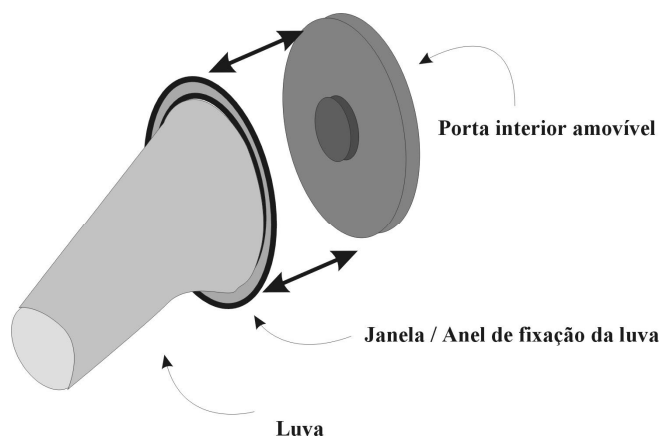


Figura 2.3 – Sistema de fixação das luvas / acesso ao interior da câmara

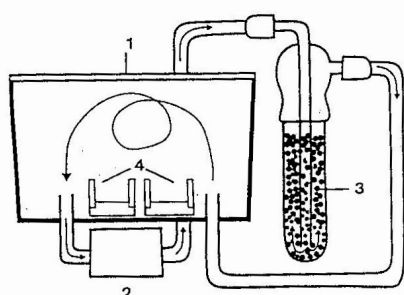
Conforme foi referido, existem no laboratório de electrólitos poliméricos três câmaras de luvas:

- A câmara preparativa é aquela em que se procede ao manuseamento e armazenamento de materiais líquidos. É a câmara de menores dimensões. Dentro desta câmara preparam-se os filmes de SPE, por evaporação do solvente, posterior à mistura e homogeneização de todos os seus componentes. Esta câmara não possui (ao contrário das câmaras de preparação e armazenamento), um sistema próprio de recirculação do argon para eliminação de água, devido precisamente ao facto de a sua atmosfera interior ser rica em diversos componentes voláteis. Em compensação, são permanentemente mantidas dentro da câmara duas tinas contendo um agente secante, o pentóxido de fósforo (P_2O_5), que regularmente são renovadas. Nesta câmara são ainda preparadas as amostras para a análise DSC.
- A câmara de caracterização é a que tem maiores dimensões. Aqui procede-se às medições de condutividade dos filmes, bem como a todos os tratamentos e determinações prévios. Os filmes em pesagem são mantidos dentro desta câmara, bem como todos os filmes cujo estudo não foi ainda concluído.

- Na câmara de armazenamento encontram-se os filmes cuja caracterização foi concluída, e os reagentes sólidos em geral. É nesta câmara que se procede aos testes de estabilidade electroquímica dos SPE por voltametria.

2.2.2. Equipamento para preparação de filmes de SPE

A preparação dos filmes de SPE, que será discutida na secção 2.3, envolve equipamento que merece ser destacado. Os componentes dos filmes: polímero(s) e sal, são dissolvidos em acetonitrilo, que posteriormente é evaporado para que se obtenha um filme fino e homogéneo. Este processo é realizado no compartimento de evaporação de solvente que se encontra ilustrado na figura 2.4.



- 1 – Câmara fechada
- 2 – Bomba de recirculação
- 3 – Coluna contendo peneiros moleculares tipo 4A
- 4 – Anéis para deposição do filme de SPE

Figura 2.4 – O compartimento de secagem
(imagem de C. J. Ribeiro da Silva, tese de doutoramento [3])

Este compartimento é uma caixa de alumínio ligada através de dois tubos a uma bomba de recirculação. A bomba assegura um fluxo de argon seco sobre os anéis de vidro onde foi decantada a mistura homogénea cujos componentes são o(s) polímero(s), o sal e o solvente acetonitrilo. No exterior do compartimento encontra-se um cilindro de vidro estanque, com peneiros moleculares tipo 4A, por onde o argon saturado de solvente é obrigado a circular, sendo o solvente retido nos peneiros. O argon seco é devolvido ao compartimento e o ciclo repete-se.

Os peneiros moleculares são substituídos por peneiros secos, sendo a sua regeneração efectuada regularmente por secagem a 180°C sob vácuo durante uma semana. Após a evaporação do solvente, os filmes são secos em vácuo, em fornos da marca Büchi, modelo TO-51 (Figura 2.5)

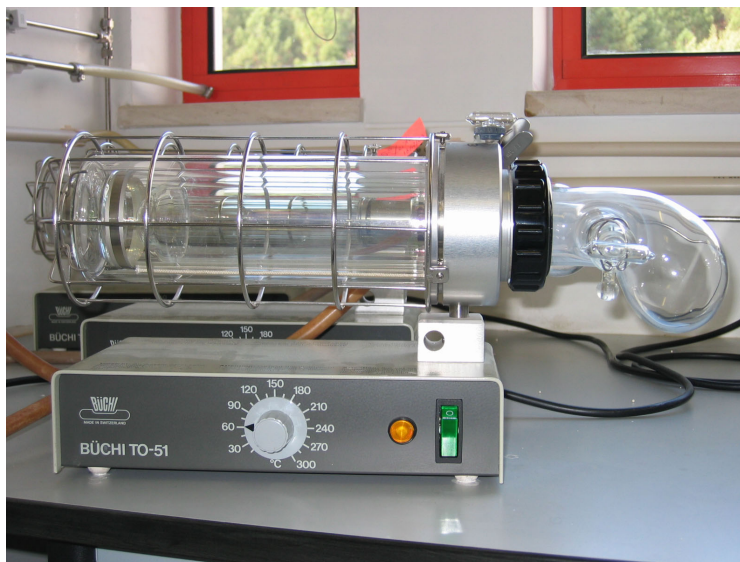


Figura 2.5 – Forno Büchi

Estes fornos tubulares de vidro permitem realizar aquecimentos sob vácuo ou em atmosfera de árgon. É nestes fornos que são secos a maior parte dos reagentes antes de se introduzirem nas câmaras de luvas. Asseguram também a regeneração dos peneiros moleculares.

2.3. Preparação dos filmes de SPE

A investigação em SPE encontra-se eminentemente orientada para a obtenção de resultados com aplicação prática comercial. A procura da melhor condutividade no material mais adequado é a meta. Não menos importante será talvez a melhor compreensão das interacções entre o polímero hospedeiro e o sal, bem como o estabelecer dos fenómenos associados com a condução iónica neste tipo de material.

O conhecimento da proporção entre transportadores de carga e locais de complexação permite estabelecer uma composição quantitativa para o SPE. O primeiro passo na preparação dos filmes de SPE é por isso a determinação da massa de polímero e de sal a pesar, tendo em conta a obtenção de uma determinada proporção molar entre o polímero e o sal.

Assim, sendo as massas moleculares relativas do monómero do poli(óxido de etileno) e do LiBF_4 de 44,053 e 93,746, respectivamente, um SPE preparado por

mistura de $5 \times 44,053 = 220,265$ g de PEO e 93,746 g de LiBF_4 terá uma proporção de 5:1 em termos de locais de hospedagem para íons lítio.

Determinada a proporção de $\text{PEO}:\text{LiBF}_4$ ou $\text{PTMC}:\text{LiBF}_4$ ou ainda $\text{PEO}:\text{PTMC}:\text{LiBF}_4$ para a preparação de uma determinada massa total de SPE (normalmente 0,9 g ou 0,7 g), avança-se para a pesagem. No início deste trabalho, foram medidas massas de 0,9 g de SPE, mas devido à grande quantidade de acetonitrilo necessário para dissolver os componentes, e ao extenso período necessário para completar a deposição, diminuiu-se a massa para 0,7 g.

No âmbito desta dissertação foram preparados filmes de SPE com espessuras compreendidas entre os 100 e os 200 μm , com a composição geral:



Onde: X representa a percentagem em massa de PEO no filme

Y representa a percentagem em massa de PTMC no filme

n representa o número de monómeros de polímero (PEO ou PTMC) por íon lítio

A pesagem dos constituintes dos filmes é um processo relativamente demorado, tendo em conta que a balança se encontra no exterior das câmaras de luvas, ao contrário dos polímeros e do sal utilizado. Este processo pode ser resumido no diagrama de fluxo da figura 2.6.

Após a pesagem, os componentes dos filmes foram transferidos para a câmara de luvas preparativa, onde foram dissolvidos em acetonitrilo, num erlenmeyer de 25 mL. O volume de acetonitrilo a utilizar depende das características do SPE, ou seja, se o teor de PTMC for elevado, o volume de acetonitrilo a utilizar será reduzido, uma vez que este polímero é muito solúvel naquele solvente. As misturas assim obtidas foram homogeneizadas durante 48 horas com um agitador magnético.

Aquando da obtenção de uma mistura homogénea, procedeu-se à sua transferência para três moldes de vidro colocados sobre uma placa de teflon (politetrafluoroetileno – PTFE). Os moldes e a placa de teflon foram então colocados no compartimento de evaporação, até que o solvente evaporasse. Este processo levava aproximadamente 3 dias.

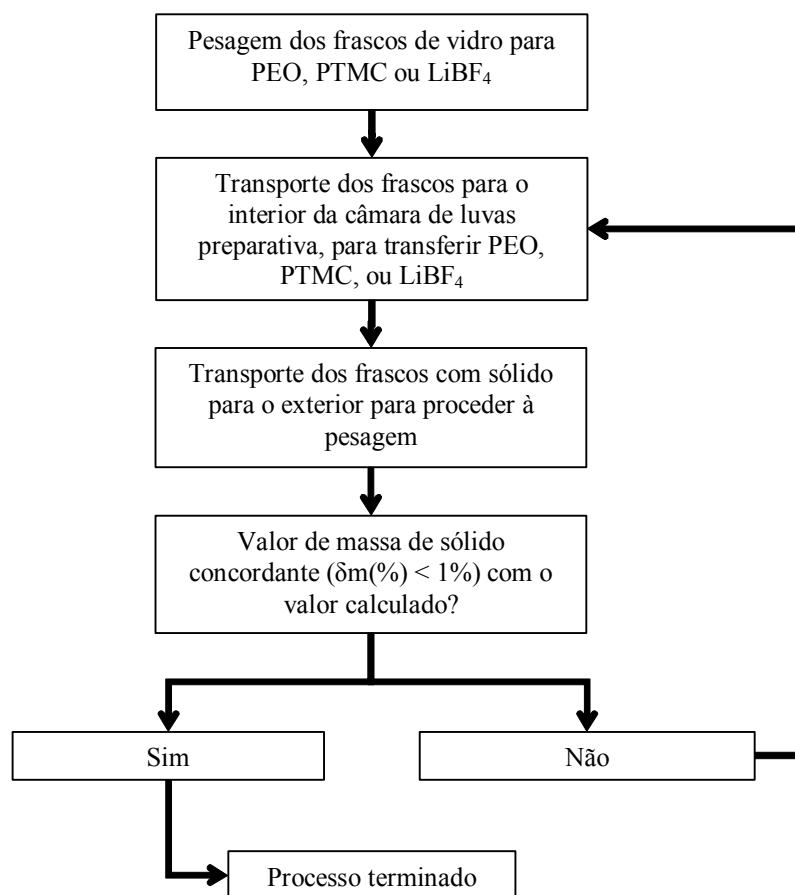


Figura 2.6 – Pesagem dos componentes dos filmes de SPE

Após a evaporação do acetonitrilo foi possível separar os anéis da placa de teflon, sendo que os filmes de SPE passaram agora a ocupar a face inferior dos anéis.

Os anéis foram subsequentemente transferidos para um forno Büchi onde se fez vácuo. A temperatura do forno foi aumentada gradualmente e durante três dias desde 30 °C até 60 °C. Deixou-se finalmente o forno regressar até à temperatura ambiente, e os filmes foram armazenados em frascos de vidro devidamente rolhados, na câmara de luvas, para que se procedesse à sua caracterização.

O procedimento aqui descrito é o resultado da evolução na preparação de SPE ao longo dos anos [4-6] e tem sido utilizado com sucesso na preparação de SPE no Laboratório de Electrólitos Poliméricos da Universidade do Minho [3, 7-10].

2.4. Técnicas de caracterização de filmes SPE

As técnicas utilizadas para caracterizar os filmes preparados são:

- i) Espectroscopia de impedância – Determinação da condutividade iónica total
- ii) Calorimetria diferencial de varrimento (DSC – differential scanning calorimetry) – Determinação de características físico – químicas determinantes como T_g , T_m e T_{decomp} .
- iii) Análise termogravimétrica (TGA – Thermogravimetric analysis) – Determinação da temperatura a que se iniciam reacções de decomposição envolvendo perda de massa do polímero.

2.4.1. Determinação da condutividade iónica dos filmes de SPE

A condutividade iónica dos filmes é efectuada por espectroscopia de impedância. A compreensão do suporte teórico desta técnica é fundamental para uma apreciação crítica dos resultados obtidos [11, 12]. Após esta contextualização, proceder-se-á à descrição do equipamento utilizado e do procedimento seguido.

2.4.1.1. Fundamentos teóricos da Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS)

O conceito de resistência eléctrica é um dos conceitos mais amplamente divulgados em termos de electricidade. A resistência eléctrica de um elemento de um circuito é uma medida da sua capacidade para resistir ao fluxo de corrente eléctrica. A lei de Ohm define resistência eléctrica em termos de diferença de potencial eléctrico e intensidade de corrente:

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.1)$$

A utilização desta relação encontra-se, no entanto, limitada a um elemento de circuito: A resistência ideal. Uma resistência ideal tem algumas propriedades simplificadoras:

- Obedece à lei de Ohm a qualquer valor de intensidade de corrente e de voltagem.
- O valor da resistência é independente da frequência do sinal aplicado.

- Quando sujeita a uma corrente alternada, os valores de potencial e de intensidade de corrente encontram-se sempre em fase.

Na realidade, existem elementos de circuito que exibem comportamentos muito mais complexos. Estes elementos impedem-nos de utilizar o conceito de resistência simples. Em vez disso, utiliza-se a impedância, que é um parâmetro muito mais geral. Tal como a resistência, a impedância é uma medida da capacidade para um circuito resistir à passagem da corrente eléctrica. Ao contrário da resistência, a impedância não é limitada pelas propriedades simplificadoras referidas.

A impedância electroquímica é habitualmente medida aplicando um potencial AC de baixo valor a uma célula electroquímica e medindo a intensidade de corrente correspondente.

A impedância electroquímica é medida aplicando à amostra um potencial eléctrico de baixo valor, de modo a que a resposta em termos de intensidade de corrente seja linear. A resposta linear a um potencial sinusoidal será uma intensidade de corrente igualmente sinusoidal, com a mesma frequência, mas com algum desfaseamento, ϕ .

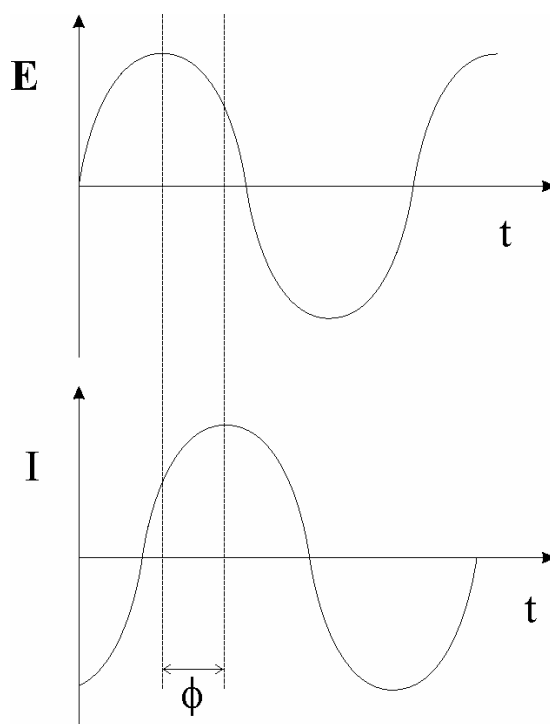


Figura 2.7 – Resposta sinusoidal da corrente num sistema linear

Para uma corrente AC, o sinal do potencial, em função do tempo, tem a forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.2)$$

onde $E(t)$ é o potencial aplicado no instante t , E_0 é a amplitude do sinal e ω a frequência angular. A relação entre a frequência angular, em radianos por segundo e a frequência, em hertz é dada por:

$$\omega = 2 \pi f \quad (2.3)$$

Num sistema linear, o sinal de resposta, $I(t)$, encontra-se desfasado de ϕ radianos, e tem uma amplitude I_0 :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (2.4)$$

Uma expressão análoga à da lei de Ohm permite determinar a impedância do sistema:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (2.5)$$

Para uma dada frequência, a impedância é então uma função expressa em termos de uma magnitude, Z_0 , e de um desfasamento, ϕ .

Utilizando a Relação de Euler:

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j\sin(\phi) \quad (2.6)$$

É possível expressar a impedância como uma função complexa. O potencial será descrito por:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.7)$$

e a intensidade de corrente por:

$$I(t) = I_0 \cos(j\omega t - j\phi) \quad (2.8)$$

A impedância poderá ser representada como uma função complexa:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j\sin \phi) \quad (2.9)$$

ou,

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (2.10)$$

Repare-se que esta expressão de $Z(\omega)$ é composta por uma parte real e uma parte imaginária. Poderá então fazer-se uma representação de Nyquist da impedância. A impedância surgirá como um vector no plano complexo. A figura 2.8 ilustra este facto:

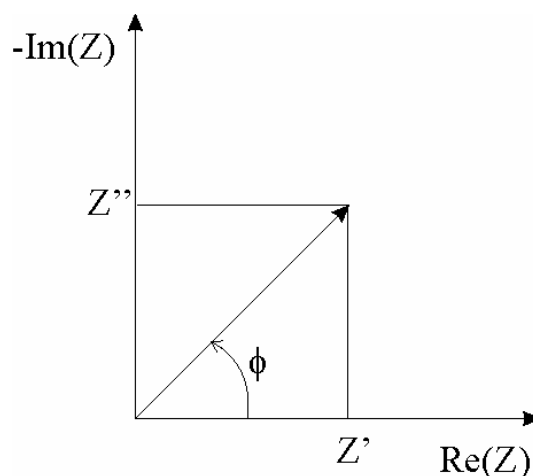


Figura 2.8 – Representação da impedância no plano de Argand
(representação de Nyquist)

2.4.1.2. Adaptação de dados experimentais a circuitos equivalentes

Os dados de EIS são vulgarmente analisados de modo a que possam ser adequados a um circuito equivalente apropriado. A maior parte dos elementos dos circuitos a utilizar são elementos comuns como resistências e condensadores. Para serem úteis, os elementos do modelo devem ter por base a electroquímica física do sistema.

Por exemplo, as resistências podem ser utilizadas para simular, precisamente, a resistência do SPE. Os condensadores podem servir de análogos aos fenómenos de polarização. Processos que ocorram em série deverão ser representados em série. Os processos que ocorram em simultâneo (no mesmo ponto do circuito) deverão ser representados em paralelo .

A tabela da figura 2.9 resume algumas das características a ter em conta, relativamente à sua utilização em circuitos equivalentes, de resistências e de condensadores:

Componente	Intensidade Vs. Potencial	Impedância
Resistência	$I = \frac{E}{R}$	$Z = R$
Condensador	$I = C \frac{dE}{dt}$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$

Figura 2.9 – Elementos de um circuito equivalente

É de notar que a impedância de uma resistência é independente da frequência e que a sua representação coincide com o eixo real. Uma vez que não existe componente imaginária, a corrente que atravessa uma resistência está sempre em fase com o potencial aplicado $\phi = 0$:

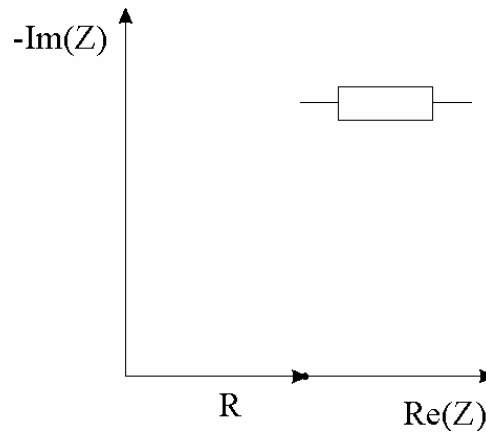


Figura 2.10 – Impedância numa resistência

Independentemente da frequência da corrente AC, a impedância de uma resistência é igual ao valor da resistência. O comportamento de um condensador perante uma corrente AC é distinto. A impedância diminui com o aumento da frequência da corrente. A impedância de um condensador tem apenas componente imaginária. A corrente através de um condensador encontra-se desfasada de 90 graus com o potencial.

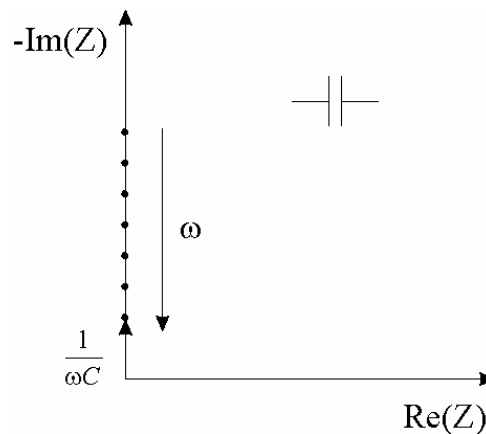


Figura 2.11 – Impedância de um condensador

Repare-se que, neste caso, a impedância varia (diminui) com o aumento da frequência da corrente eléctrica.

A combinação de uma resistência e um condensador em série originará uma situação como a da figura 2.12:

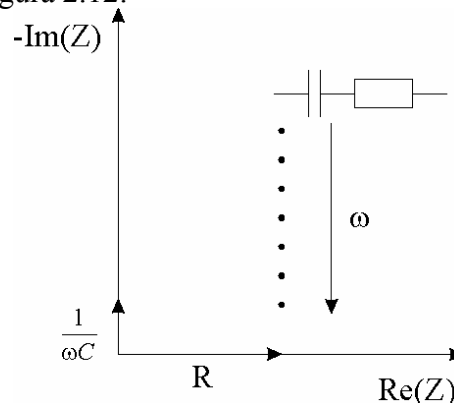


Figura 2.12 – Impedância num circuito composto por uma resistência e um condensador, associados em série

Para cada valor de frequência, a impedância poderá ser calculada como sendo:

$$Z = \sqrt{\left(-\frac{1}{\omega C}\right)^2 + R^2} \quad (2.11)$$

Num material sólido, a resistência à passagem da corrente eléctrica encontra-se normalmente associada a fenómenos de polarização internos. Esta situação pode ser

descrita pela associação de uma resistência e de um condensador em paralelo, representada na figura 2.13.

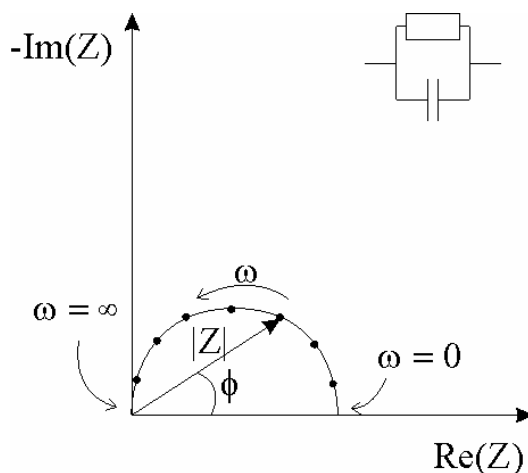


Figura 2.13 – Impedância num circuito constituído por uma resistência e um condensador, associados em paralelo

A partir do conhecimento de alguns circuitos equivalentes representativos, pode partir-se para a obtenção de um circuito que mimetize o comportamento de um filme de SPE.

As medições de condutividade são efectuadas, no laboratório de electrólitos poliméricos, fazendo uso de uma célula electroquímica formada por dois eléctrodos metálicos de ouro do tipo “blocking electrodes”. Os eléctrodos são assim denominados por não serem fonte de iões que contribuam para a condutividade iónica do material a analisar.

A figura 2.14 ilustra a forma como um filme de SPE e dois eléctrodos de ouro são dispostos, para se proceder a uma medição de condutividade. A área dos eléctrodos é de cerca de $0,79 \text{ cm}^2$. A espessura dos eléctrodos de ouro é de aproximadamente 0,2 mm. A espessura dos filmes de SPE depende da sua composição, estando normalmente compreendida entre 0,1 mm e 0,2 mm.

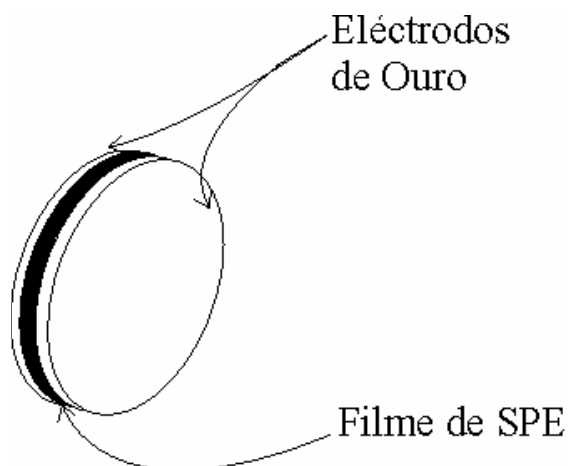


Figura 2.14 – Disposição de um filme SPE, entre dois eléctrodos de ouro, para medição de condutividade.

Suponha-se um filme fino de um SPE idealmente homogéneo, numa célula electroquímica constituída por dois eléctrodos “blocking”. Se se assegurar uma densidade de corrente eléctrica reduzida (maximizando a área dos eléctrodos e minimizando a distância entre eles), as interfaces metal – electrólito terão um comportamento puramente capacitivo.

A aplicação de um potencial alternado a este sistema provocará a movimentação dos iões através do electrólito. Esta movimentação ocorrerá alternadamente nos dois sentidos. Em cada semi – ciclo ocorre a acumulação de iões junto de cada um dos eléctrodos, o que resulta na formação de uma dupla camada eléctrica entre a superfície do eléctrodo e o electrólito. Este fenómeno pode ser visto como sendo puramente capacitivo.

A diferença de potencial e a movimentação de cargas no interior do filme de SPE originará a polarização das cadeias do polímero, que se comportará também como um condensador. Em paralelo com este fenómeno, ocorrerá obviamente a condução iónica, limitada por uma determinada resistência eléctrica.

Tendo em conta estes fenómenos, o circuito equivalente adequado a um sistema deste tipo, poderá ser esquematizado de acordo com a figura 2.15:

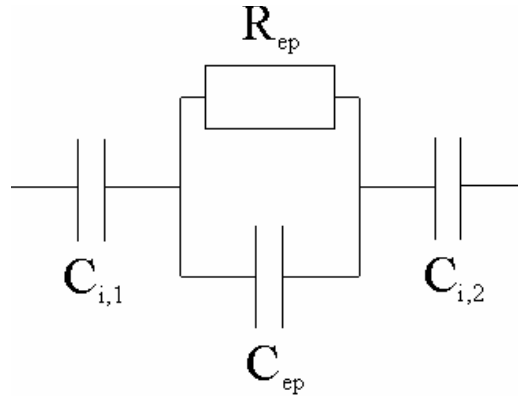


Figura 2.15 – Circuito equivalente para uma célula electroquímica de medição da condutividade de um SPE

$C_{i,1}$ e $C_{i,2}$ representam os fenómenos de acumulação de carga nos interfaces metal – electrólito. C_{ep} e R_{ep} referem-se aos fenómenos de polarização de cadeias e de resistência do electrólito polimérico.

A altas frequências, a impedância é dominada pela resposta do circuito constituído pela associação em paralelo dos elementos que descrevem o comportamento do SPE. A baixas frequências, uma vez que $\frac{1}{\omega C_{ep}}$ é muito maior que R_{ep} , o circuito reduz-se simplesmente à associação em série de R_{ep} com C_i (associação de $C_{i,1}$ e $C_{i,2}$).

A representação gráfica da impedância deste sistema será então, no fundo, a sobreposição das representações das figuras 2.12 e 2.13, representada na figura 2.16.

De acordo com esta hipótese de comportamento ideal de um electrólito polimérico, a resistência do electrólito virá dada por:

$$R_{ep} = \frac{1}{\sigma_{ep}} \frac{d}{a} \quad (2.12)$$

Onde:

σ_{ep} – Condutividade do SPE ($S.cm^{-1}$)

d – Espessura do SPE (cm)

a – Área da interface eléctrodo / electrólito(cm^2)

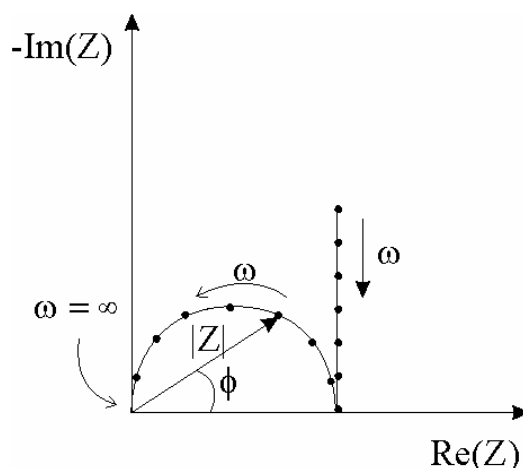


Figura 2.16 – Impedância no circuito equivalente de um SPE entre dois eléctrodos do tipo “blocking”.

Deste modo, determinando graficamente o ponto de intersecção do gráfico com o eixo real, obtém-se o valor de R_{ep} , e consequentemente, o valor da condutividade do SPE.

2.4.1.3. A célula electroquímica

A célula electroquímica utilizada para a determinação da condutividade a diferentes temperaturas pode ser descrita como:



A figura 2.17 resume, esquematicamente, a montagem da célula, bem como os seus componentes:

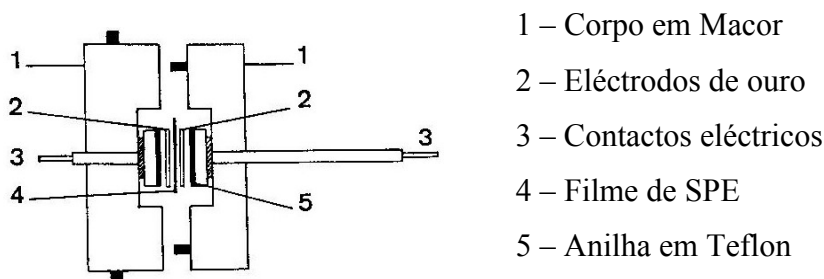


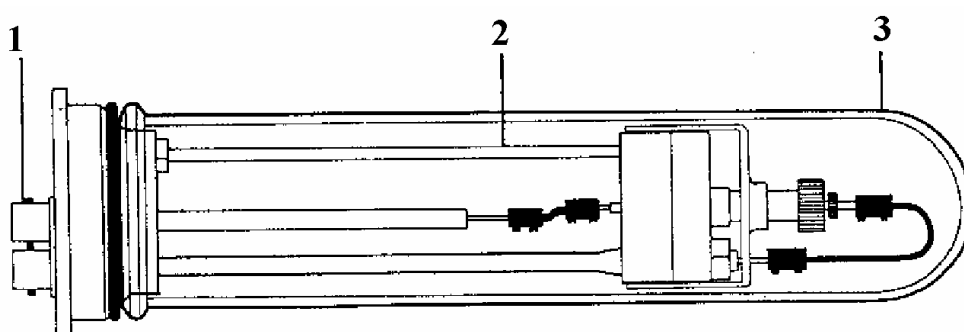
Figura 2.17 – Célula electroquímica utilizada na determinação da condutividade de SPE (imagem de C. J. Ribeiro da Silva, tese de doutoramento [3])

Para a medição da condutividade de cada amostra de SPE preparada, procedeu-se ao corte de um anel do filme, que foi prensado entre os dois eléctrodos de ouro, dentro da célula electroquímica esquematizada. Foi medida a espessura de cada um dos eléctrodos, com um micrómetro digital Mytutoyo MDC-25P ($\pm 0,001$ mm), tendo em vista a determinação posterior da espessura do filme de SPE analisado.

Antes de cada medição da condutividade em função da temperatura, procedeu-se a um tratamento térmico, em forno Büchi, a 60°C, durante 120 minutos. Este tratamento permitiu que ocorresse uma expansão do filme que permitiu a sua fixação e adaptação aos eléctrodos, minimizando assim as separações internas. O tratamento térmico anterior à medição leva, inevitavelmente, à expansão do filme, pelo que posteriormente a este, foi normalmente necessário proceder ao corte das porções de SPE.

Após este tratamento, a célula electroquímica foi colocada no interior de um forno Büchi, sendo estabelecidos os contactos eléctricos que permitiram a determinação da condutividade, com o auxílio de instrumentação adequada.

Na figura 2.18 esquematiza-se a forma como a célula electroquímica é colocada na ampola de vidro que ocupará o interior do forno Büchi, bem como as ligações eléctricas ao exterior:



1 - Contactos

2 – Termopar tipo K

3 – Ampola de vidro

Figura 2.18 – Ampola de vidro contendo a célula electroquímica
(imagem de C. J. Ribeiro da Silva, tese de doutoramento [3])

A temperatura no interior da ampola foi medida com um termopar do tipo K, ligado a um termómetro electrónico (Fluka, 51, nº614-299, precisão: 0,1 °C).

Após a colocação da ampola no interior do forno Büchi, pôde proceder-se às ligações à instrumentação de análise que a seguir se descreve.

2.4.1.4. Instrumentação e procedimento para determinação de condutividade

A célula electroquímica é ligada a um sistema esquematizado na figura 2.19. O sistema é constituído por um PC, equipado com uma interface paralela IEEE-488 (BBS, GPIB – 1000). Este computador realiza as funções de controlo dos instrumentos de análise, permitindo ainda o armazenamento e interpretação dos resultados experimentais. O computador tem instalado o software Equivert, desenvolvido por Boukamp [13], que permite o controlo e interpretação dos resultados.

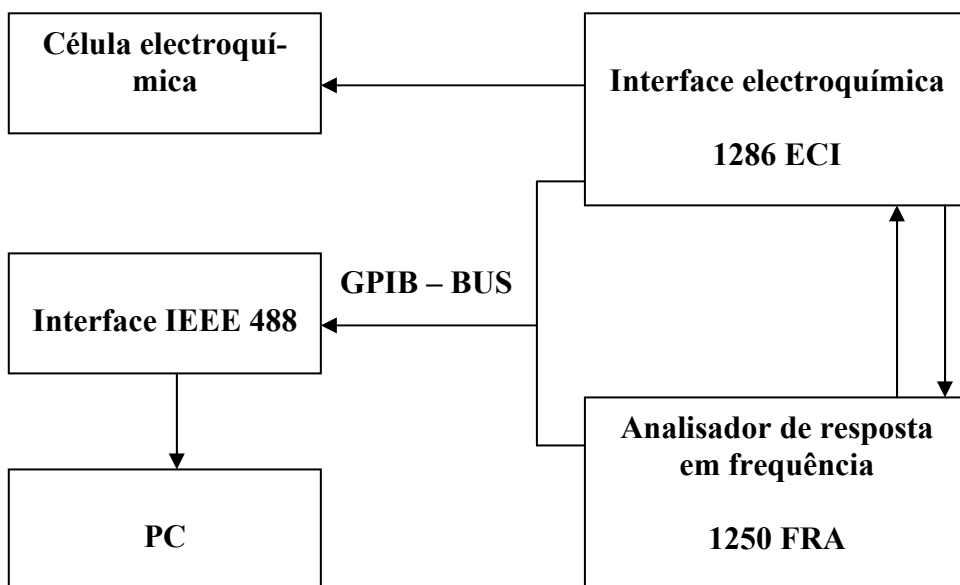


Figura 2.19 – Disposição esquemática dos instrumentos utilizados na determinação da condutividade de SPE

O analisador de resposta em frequência é um Schlumberger Solartron 1250 FRA, ligado a uma interface electroquímica ECI da mesma marca, modelo 1286.

As determinações de condutividade dos filmes de SPE foram efectuadas a temperaturas crescentes, que variaram entre 20 °C e 90 °C, com intervalos de 5 a 10 °C. Entre cada determinação aguardou-se o tempo necessário para que a temperatura do sistema estabilizasse, ou seja, cerca de 30 minutos.

A determinação da condutividade a cada temperatura demorou cerca de dois minutos. Durante este intervalo de tempo, determinou-se a impedância da célula electroquímica num intervalo de frequências de 65 kHz a 0,5 Hz, realizando-se a determinação para 50 valores diferentes de frequência. Aplicou-se ao sistema um sinal eléctrico sinusoidal com 25 mV de amplitude.

2.4.2. Calorimetria diferencial de varrimento (Differential Scanning Calorimetry – DSC)

Os filmes de SPE preparados foram analisados por DSC. Esta técnica permite obter informações importantes como T_g , T_m ou T_{decomp} . As informações obtidas por DSC permitirão complementar a interpretação dos resultados obtidos por EIS, permitindo avaliar o grau de cristalinidade e a sua relação com a condutividade. O grau de adequação à utilização dos SPE em células electroquímicas pode ser avaliado por parâmetros como T_m ou T_{decomp} , críticos relativamente à integridade do próprio SPE, estabelecendo a temperatura máxima de operação de uma célula baseada nos electrolitos preparados. Procura-se, nesta secção, focar a teoria subjacente à técnica, descrevendo equipamentos e procedimentos efectuados.

2.4.2.1. Fundamentos teóricos da calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica que se pode incluir num grupo de técnicas mais vasto: A análise térmica (TA – “Thermal Analysis”). A TA baseia-se na detecção de alterações na capacidade calorífica de uma amostra, quando sujeita a variações (normalmente aumentos) de temperatura. Ao “fornecer” uma determinada quantidade de calor a uma amostra de uma determinada substância, a sua temperatura aumentará de um modo definido pela sua capacidade calorífica [14].

A capacidade calorífica de uma substância varia de forma pouco apreciável com o aumento da temperatura. No entanto, quando ocorre uma transição de fase, ou qualquer tipo de decomposição de natureza química, a quantidade de calor necessária para alterar a temperatura da amostra varia de forma muito significativa.

O fornecimento de calor a uma amostra de SPE, por exemplo, leva a que, para além de um aumento de temperatura, ocorram processos de natureza físico – química como a transição vítrea, a fusão ou a decomposição, processos acompanhados de variações de entalpia. Essas variações de entalpia podem ser detectadas por análise térmica e relacionadas com os processos que ocorrem na amostra.

Numa análise DSC, procede-se ao aquecimento de uma amostra de SPE e uma substância de referência. A substância de referência deverá ter elevada estabilidade físico – química, para que, na gama de temperaturas de operação, não sofra qualquer transformação física ou química, sofrendo, por isso, variações de capacidade térmica tão baixas quanto o possível. As substâncias de referência são normalmente metais de elevado ponto de fusão, ou outras como por exemplo o naftaleno.

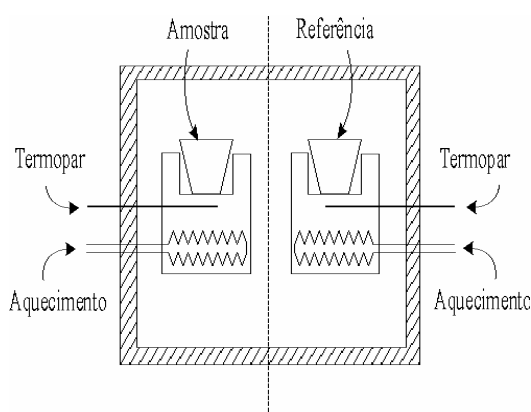


Figura 2.20 – Disposição da amostra e da referência num aparelho de DSC

Amostra e referência são colocados num calorímetro isotérmico, dentro de cadinhos de um material que seja inerte à temperatura de operação e que seja bom condutor de calor.

Os cadinhos são colocados num calorímetro isotérmico. Cada cadinho será aquecido por uma resistência individual. Quando é detectada uma diferença poten-

cial eléctrico, logo, de temperatura, entre os termopares, um controlo automático aumenta a potência da resistência que se encontra a menor temperatura, mantendo assim as temperaturas dos cadinhos em valores muito próximos, idealmente iguais.

Um segundo controlo electrónico força a temperatura do cadinho de referência (ou seja, de ambos os cadinhos), a aumentar linearmente com o tempo.

O aparelho faz um registo automático da quantidade de energia eléctrica que é necessário fornecer a um ou a outro cadinho de forma a manter a temperatura constante. Este sinal eléctrico é convertido num pico, ou numa depressão, (dependendo das características exotérmicas ou endotérmicas da transformação sofrida pela amostra), num gráfico que de outra forma seria linear, em função da temperatura do calorímetro.

No termograma resultante, observar-se-ão sinais cuja área é uma medida da energia fornecida à amostra para compensar uma transformação endotérmica, ou à referência, para compensar uma transformação exotérmica da amostra.

2.4.2.2. Utilização da DSC em análise de SPE

Esta técnica é relevante na análise de SPE, uma vez que pode fornecer indicações acerca das transições críticas do SPE, informando ainda sobre a temperatura de decomposição (logo, sobre a possível gama de aplicação), podendo ainda revelar eventuais fenómenos exotérmicos que possam impossibilitar a aplicação do SPE em células electroquímicas, por poder pôr em risco a integridade da própria célula.

A capacidade térmica de um polímero aumenta quando a temperatura passa para valores superiores ao de T_g . Esta alteração na capacidade térmica implica a ocorrência de uma transformação endotérmica, que pode ser detectada por DSC [1, 15].

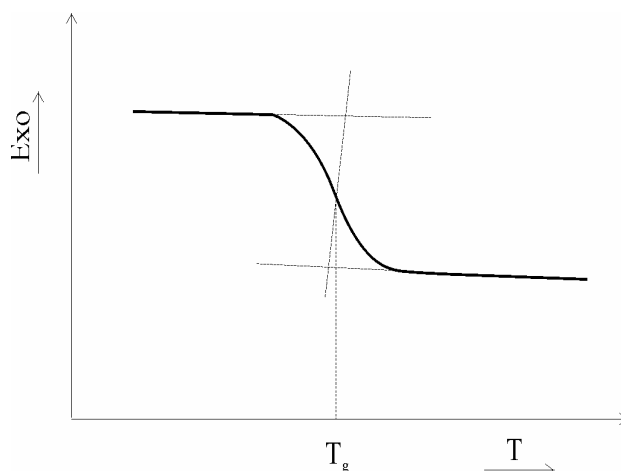


Figura 2.21 – Transição vítrea de um polímero (mid – point)

A temperatura de transição vítrea é determinada como sendo a temperatura média da curva correspondente à transição, conforme se pode observar na figura 2.21.

A cristalização de polímeros é um fenómeno que pode ocorrer com o aumento da temperatura. O crescente aumento da mobilidade das cadeias do polímero pode levar a que, eventualmente, as cadeias alcancem a energia necessária para que se ordenem segundo estruturas cristalinas.

A formação destas estruturas está dependente, em primeiro lugar da simetria molecular das cadeias do polímero. O primeiro passo para a ocorrência de uma região cristalina no polímero é a criação de um núcleo de cristalização estável, que permita a acomodação de cadeias numa estrutura ordenada. A formação de cristais é um fenómeno exotérmico, que pode ocorrer a uma temperatura mais ou menos definida, claro, dependente da “história” do polímero, não sendo necessariamente igual para polímeros de igual composição [1, 15].

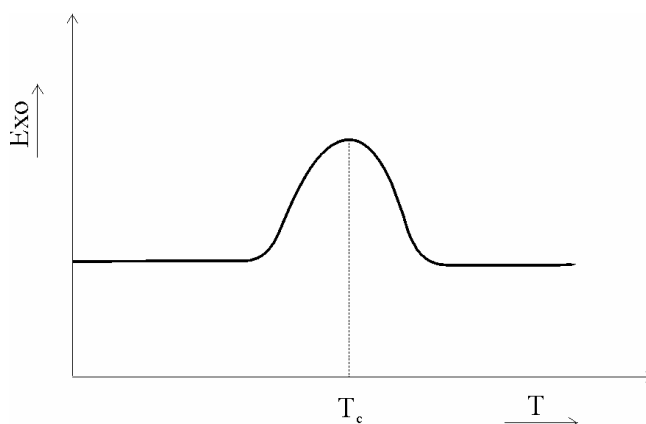


Figura 2.22 – Temperatura de cristalização de um polímero

A figura 2.22 ilustra uma situação ideal de um termograma DSC para a cristalização de um polímero.

A ocorrência de regiões cristalinas, se em extensão apreciável, poderá originar um sinal como o da figura 2.22. Note-se que nem sempre a simetria do polímero permite a formação destas regiões. Para além disto, a formação de cristais é um fenómeno que nem sempre é termodinamicamente favorável. A diminuição de entalpia resultante da formação dos cristais deve contrabalançar a diminuição de entropia em que resulta.

De acordo com a teoria e com a prática aceites hoje em dia, um bom SPE deverá ser sobretudo amorfo, uma vez que se pensa que a condução iónica ocorre sobretudo nestas regiões. Não se deve esperar, portanto, a observação deste sinal na análise de um SPE amorfo.

A continuação do aquecimento da amostra de SPE levará, no entanto, a um inevitável aumento da movimentação térmica das cadeias, que eventualmente acabará por conduzir à fusão das regiões cristalinas.

A fusão de um polímero perfeitamente cristalino é um processo de equilíbrio caracterizado por uma variação apreciável do volume que ocorre a uma temperatura bem definida. Uma vez que os polímeros nunca são perfeitamente cristalinos, e que se espera que os SPE sejam sobretudo amorfos, existirão regiões desordenadas e regiões cristalinas de dimensões variáveis. O resultado é que a fusão ocorre geral-

mente numa gama de temperaturas considerável. A gama de temperaturas a que ocorre a fusão é utilizada, inclusivamente, para avaliar o grau de cristalinidade do polímero.

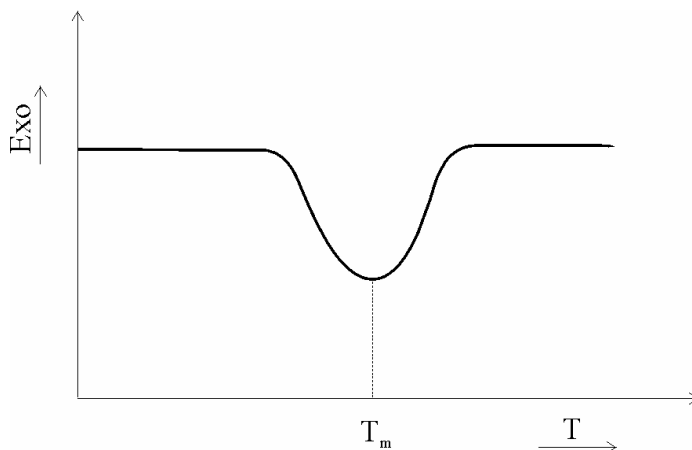


Figura 2.23 – Temperatura de fusão de um polímero

A fusão de um SPE poderá aparecer, num termograma DSC com o aspecto da figura 2.23, como um fenómeno endotérmico.

O último fenómeno que se espera observar num termograma de uma análise DSC é a decomposição do SPE. Este fenómeno, de natureza sobretudo química, surgirá na região de mais elevadas temperaturas, podendo assumir formas mais ou menos complexas, quase sempre indecifráveis, devido à natureza igualmente complexa da “destruição” do polímero por degradação térmica.

2.4.2.3. Preparação de amostras para análise DSC e instrumentação utilizada

Para proceder à análise dos SPE preparados, cortou-se um disco de filme com cerca de 4 mm de diâmetro, que foi colocado dentro de um cadinho de alumínio de 40 μ L (Mettler, ref. ME-00026763). Sempre trabalhando em atmosfera de árgon, os cadinhos de alumínio, constituídos por uma base (contentor) e por uma tampa, foram selados, recorrendo-se para tal a uma prensa de selagem, conforme ilustrado na figura 2.24:

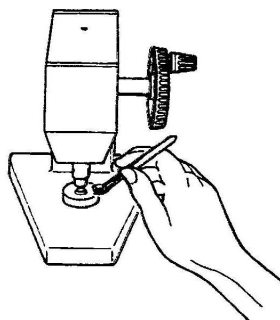


Figura 2.24 – Prensa para selagem de cadinhos – Mettler Toledo
(Imagem de Sandra Barros, tese de mestrado [9])

Antes de selados, os cadinhos foram perfurados para que os produtos gasosos que se formam durante o aquecimento possam ser libertados e arrastados pelo gás de purga. Após este procedimento, os cadinhos foram transferidos para o forno do aparelho para se proceder à análise.

O Equipamento para análise DSC do Laboratório de Electrólitos Poliméricos da Universidade do Minho encontra-se esquematizado na figura 2.25:

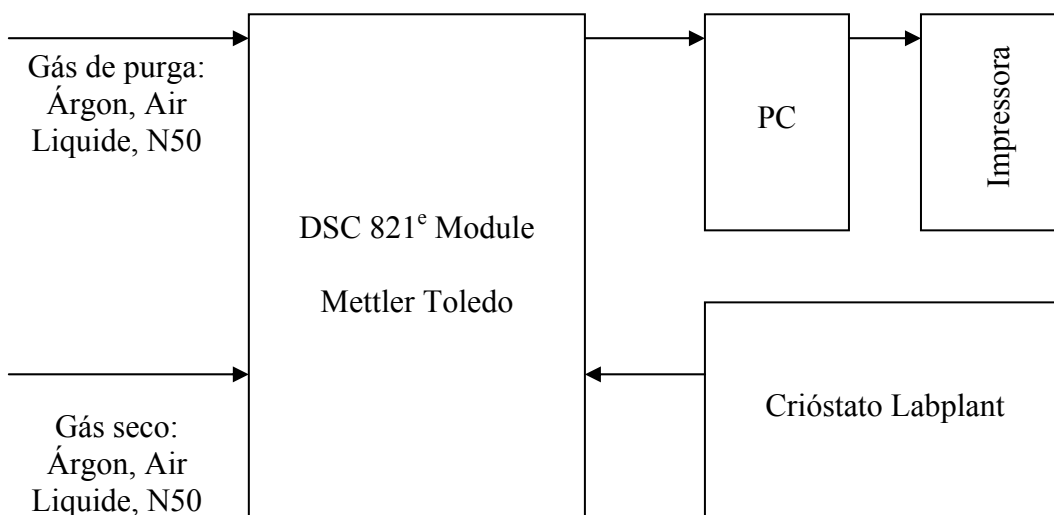


Figura 2.25 – Disposição esquemática dos instrumentos para análise DSC

O aparelho DSC admite duas entradas de árgon: O árgon para purga, que permite a ocorrência dos fenómenos térmicos em atmosfera inerte, bem como o arrastamento dos produtos gasosos formados. Este gás está ligado ao interior do caloríme-

tro. O gás seco, também árgon, da mesma fonte, circula no exterior do calorímetro, isolando-o do exterior e impedindo, por exemplo, a formação de gelo em torno do calorímetro quando este se encontra a temperaturas muito baixas. Os fluxos destas duas linhas de gás são regulados para cerca de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente [16].

Para a obtenção de temperaturas inferiores à temperatura ambiente, utiliza-se um crióstato Labplant, que permitirá a descida da temperatura no interior do calorímetro até $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

A aquisição e interpretação de dados é efectuada através de um PC equipado com uma interface adequada e com o Software STARe System.

O aparelho de DSC – Mettler Toledo DSC 821^e Module – permite a realização de análise a temperaturas compreendidas entre $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Neste trabalho experimental, todos os SPE preparados foram analisados por DSC. Para cada filme foram preparadas duas amostras distintas que foram analisadas por dois métodos distintos:

- i) Análise de $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com velocidade de aquecimento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando amostras com cerca de $3 \text{ } \mu\text{g}$ de massa;
- ii) Análise de $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando amostras com $4 - 5 \text{ } \mu\text{g}$ de massa;

2.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Para além da análise DSC, procedeu-se à análise termogravimétrica dos filmes preparados (TGA – Thermogravimetric analysis). Esta técnica é um bom complemento para a análise DSC por permitir uma visão diferente sobre os fenómenos decorrentes do aquecimento, como se poderá avaliar nas secções seguintes.

2.4.3.1. Fundamentos teóricos da TGA

A TGA é uma técnica analítica em que se avalia, em tempo real, a massa de uma amostra sujeita a um aquecimento uniforme. O termograma assim obtido é na prática um gráfico em que geralmente se representa a massa da amostra em função da temperatura ou do tempo de aquecimento [14, 15, 17]. Os gráficos da figura 2.26 ilustram a situação:

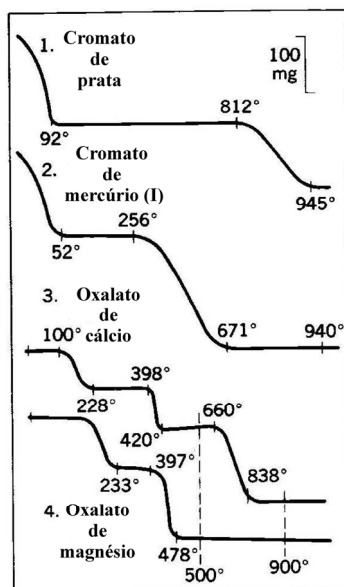


Figura 2.26 – Curvas TGA (adaptado de Ewing [14])

Através da análise de curvas TGA é possível ter uma ideia bastante clara dos processos que levam à degradação do material em análise. O número de “patamares” no gráfico é equivalente ao número de intermediários estáveis no decorrer do processo de decomposição por acção do calor.

Um aparelho de TGA é basicamente constituído por uma balança de precisão com um forno programado para ter uma elevação linear da temperatura com o tempo. O forno permite normalmente a admissão de um gás de purga, eliminando assim a influência oxidativa do oxigénio do ar, permitindo a análise em atmosfera inerte. O diagrama da figura 2.27 esquematiza os principais componentes de um aparelho de TGA.

O principal componente de um aparelho de TGA é a termobalança. A termobalança deve obedecer aos requisitos de uma balança analítica. Deve ser sensível, precisa, resistente à corrosão e insensível às mudanças de ambiente [15]. As termobalanças mais utilizadas nos dias de hoje são as balanças de deflexão nula. Este tipo de balanças incorpora um sensor que detecta o desvio da balança em relação à sua posição de equilíbrio. Uma força (eléctrica ou mecânica, dependendo do tipo de balança) restaura então a sua posição inicial. O valor da força aplicada é proporcional à variação da massa da amostra e é interpretada para registo [15].

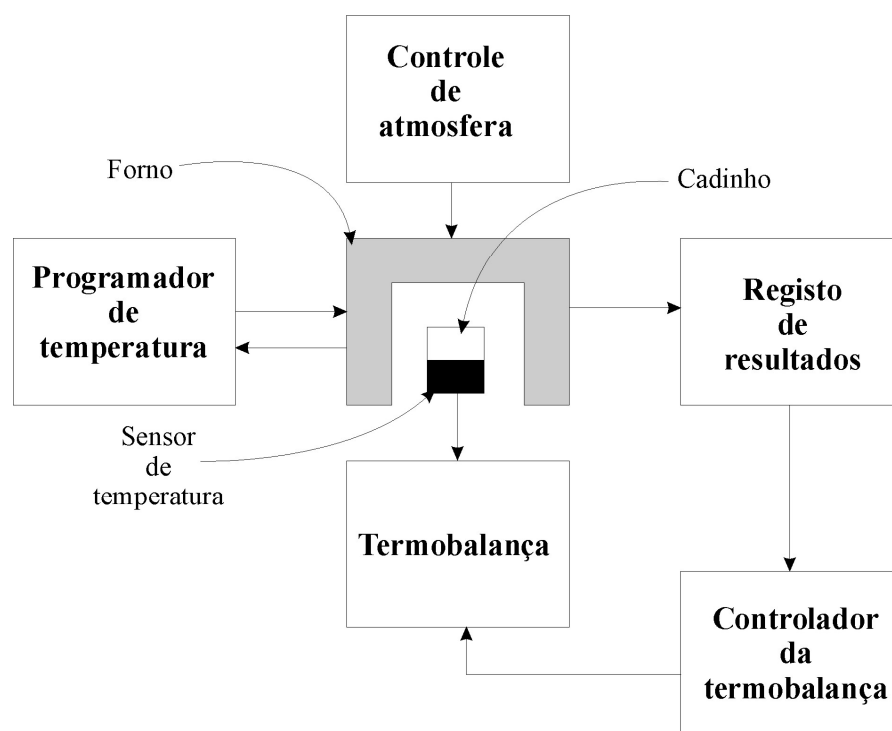


Figura 2.27 – Diagrama esquemático de um aparelho de TGA (Adaptado de Turi [15])

O cadinho que contém a amostra em análise pode ter diversas formas e composições, dependendo da natureza, quantidade e reactividade da amostra bem como da temperatura máxima que se pretende atingir. Em muitas situações, a escolha do cadinho pode ter uma influência importante na curva massa – temperatura, podendo inclusivamente catalisar a decomposição da amostra. Entre os componentes mais utilizados na construção de cadinhos incluem-se a alumina, a platina, as ligas platina – ródio, alumínio, quartzo, vidro, níquel, tungsténio e grafite [15]. O tipo mais vul-

gar de cadinhos é suspenso relativamente ao forno conforme ilustrado na figura 2.28:

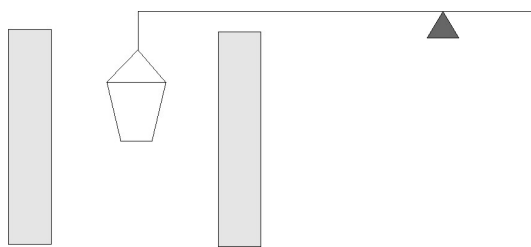


Figura 2.28 – Esquema de um forno com suporte de cadinho

É possível encontrar igualmente uma grande variedade de fornos para termobalanças, específicos para gamas de temperatura entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$, não existindo no entanto fornos que abranjam toda esta gama de temperaturas. O aparelho de TGA vulgar permite geralmente a análise entre 25°C e $1000 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, fazendo uso de fornos construídos em níquel – crómio, crómio, tântalo ou platina. A realização de análises térmicas fora destes limites exige fornos consideravelmente mais caros.

O forno tem incorporadas resistências eléctricas para aquecimento, bem como sensores de temperatura que são posicionados o mais próximo possível do cadinho contendo a amostra, permitindo uma comparação em tempo real da temperatura programada com a temperatura real da amostra.

2.4.3.2. Instrumentação TGA utilizada

Neste trabalho foi utilizado um aparelho TGA Rheometric Scientific TG 1000, propriedade do Laboratório de Electrólitos Poliméricos, constituído por três módulos, a estação de testes, a interface do sistema e o computador pessoal:

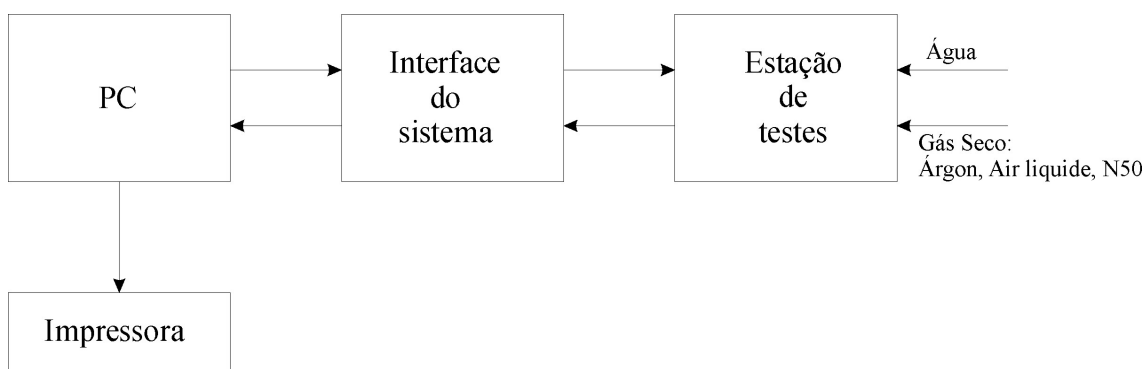


Figura 2.29 – Disposição esquemática dos componentes do TGA Rheometric Scientific

Na estação de testes encontram-se o forno e a balança. É neste módulo que o cadinho com a amostra é colocado e sujeito a variações de temperatura. A interface do sistema contém o computador dedicado que controla os componentes electromecânicos da estação de testes, monitoriza a análise em decurso e recolhe os dados que são transmitidos para o PC. No PC, equipado com o software RSI Orchestrator, efectua-se a análise dos resultados obtidos [18].

As características técnicas da instrumentação utilizada são as seguintes [18]:

- Cadinhos de suspensão, construídos em platina – ródio, com um volume de 50 μL ;
- Balança de precisão de deflexão nula;
- Forno construído em níquel – crómio, envolvido em Inconel® (liga de níquel, crómio e ferro), com um sistema de arrefecimento a água.

Foram analisadas amostras de SPE com massas de cerca de 4 mg, sujeitas a aquecimento desde a temperatura ambiente até 500 °C. As análises decorreram sob atmosfera de argon.

2.5. Reagentes Utilizados

No decurso deste trabalho de preparação e caracterização de SPE foram utilizados diversos reagentes, que se distinguirão entre reagentes preparativos – destinados à preparação dos SPE – e reagentes secantes – destinados à secagem dos filmes e da atmosfera das caixas de luvas.

2.5.1. Reagentes preparativos

- PEO

O PEO utilizado na preparação dos filmes (Aldrich, MW > 5 x 10⁶) foi seco a 50 °C sob vácuo durante uma semana em fornos Büchi TO-51. As amostras de PEO foram posteriormente armazenadas em recipientes herméticos dentro da caixa de luvas preparativa.

S: 22-26-36

R: 20-36/37

- PTMC

O PTMC é um polímero cedido pela empresa “Shell Chemicals International”.

Este polímero, recebido sob a forma de um bloco transparente e bastante elástico foi seccionado em pequenos pedaços. Após o corte, foi seco a 70 °C sob vácuo em fornos Büchi TO-51, após o que foi armazenado em recipientes herméticos dentro da caixa de luvas preparativa.

- LiBF₄

O LiBF₄ utilizado (Aldrich, Anhydrous 99,999%, H₂O < 100 ppm) foi fornecido em ampolas que foram abertas apenas no interior da caixa de luvas preparativa. O reagente foi utilizado como fornecido, sem qualquer tratamento prévio.

S: 22-26/27-36/37-39

R: 20/22-31-34

- Acetonitrilo

O acetonitrilo (Sigma >99,9%, HPLC grade) foi seco com peneiros moleculares BHD tipo 4A, pelo menos 24 horas antes de ser utilizado.

S: 16-27-44/45

R: 11-23/25

2.5.2. Reagentes secantes

- Peneiros moleculares

Os peneiros moleculares (BDH, type 4A) utilizados na evaporação do acetonitrilo, foram aquecidos a 200 °C, em vácuo, durante uma semana, anteriormente à sua transferência para o interior da câmara de luvas preparativa. Após a sua utilização na evaporação do solvente, o tratamento é semelhante, tendo em vista a sua regeneração. Apesar de não se tratar de material perigoso, as suas poeiras não devem ser ina-

ladas, por serem irritantes. Trata-se de material extremamente higroscópico, que deve ser mantido em ambiente seco.

- Pentóxido de fósforo

O pentóxido de fósforo (Merck > 97 %), utilizado como agente secante na câmara de luvas preparativa, foi utilizado como fornecido. A sua função é a de absorver qualquer vestígio de humidade ou outros vapores.

R: 35

S: 22-26-45

2.6. Referências bibliográficas

1. J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics os Modern Materials*. Second Edition ed. 1991, Glasgow: Blackie Academic & Professional.
2. Fiona M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. 1991: VCH Publishers, Inc.
3. Carlos Jorge Ribeiro da Silva, *Tese de Doutorado - Preparação e Caracterização de Electrólitos Poliméricos*. 1996, Universidade do Minho.
4. P. V. Wright, *Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide)*. Br. Polym. J., 1975. 7: p. 319-327.
5. J. M. Parker and P. V. Wright, *Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)*. Polymer, 1973. 14: p. 589.
6. M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. J. Duclot. in *Proceedings of the Second International Conference on solid electrolytes*. 1978. St. Andrews.
7. Maria Manuela Silva, *Tese de Doutorado - Condutores Iónicos Poliméricos: Síntese e Caracterização*. 1999.
8. Eduardo Falcão, *Tese de Mestrado - Preparação e caracterização de electrólitos PEO_n.La(ClO₄)₃*. 1997.
9. Sandra Cerqueira Barros, *Tese de Mestrado - Estudo de polímeros condutores*. 2001.
10. Elsa Fernandes, *Tese de Mestrado - Electrólitos Poliméricos Modificados por Aditivos: Síntese e Caracterização*. 2003, Universidade do Minho.
11. Peter G. Bruce, *Electrical Measurements on Polymer Electrolytes*, in *Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1*, C.A.V. J. R. MacCallum, Editor. 1987, Elsevier Applied Science. p. 237-274.
12. Jie Shi, *Tese de Doutorado - University of St Andrews*. 1993.
13. Bernard A. Boukamp, *A package for impedance/admittance data analysis*. Solid State Ionics, 1986. 18/19: p. 136-140.
14. Galen W. Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis - Fifth Edition*. 1985: McGraw-Hill International Editions.
15. Thermal Characterization of Polymeric Materials, ed. E.A. Turi. 1981.
16. Manual do aparelho DSC, Mettler Toledo.
17. VOGEL - Análise Química Quantitativa: Guanabara - Koogan.
18. Manual do Aparelho TGA, Rheometric Scientific.

Capítulo 3

Resultados Obtidos

3. Resultados obtidos

A apresentação dos resultados obtidos através das técnicas referidas na secção anterior terá lugar neste capítulo. Assim, apresentam-se as condutividades dos SPE preparados em representações de Arrhenius. Comparam-se as condutividades para diferentes composições de sal, mantendo fixa a proporção entre polímeros e mantendo fixa a proporção de sal. Apresentam-se igualmente os resultados das análises DSC e TGA, fundamentais para uma melhor compreensão da estrutura e das propriedades dos materiais preparados, no que diz respeito ao comportamento térmico. Nesta secção procede-se ainda a uma comparação dos resultados obtidos com os de sistemas baseados no sal LiClO_4 . Por fim, faz-se uma análise crítica onde se focam conclusões relevantes do trabalho e se perspectivam futuros estudos passíveis de desenvolvimento neste domínio.

3. Resultados obtidos

3.1. Motivação do estudo

A motivação para o desenvolvimento de SPE pode ser facilmente compreendida considerando as variadas possibilidades de aplicação desta nova classe de materiais. As células secundárias baseadas em sistemas de lítio são componentes chave de um vasto conjunto de recentes dispositivos portáteis, vulgares na nova sociedade da mobilidade, da informação e da comunicação. O número de vendas deste tipo de células, a nível mundial, tem registado um aumento muito acentuado. Esta crescente procura tem-se repercutido num grande esforço em termos de desenvolvimento de sistemas inovadores que permitam um desempenho ainda melhor, a custos mais baixos.

Apesar do esforço referido, os resultados obtidos pelos fabricantes de células galvânicas não são de forma alguma comparáveis com os constantes progressos tecnológicos alcançados ao nível dos dispositivos electrónicos que as células de lítio suportam. Trata-se portanto de um sector não raras vezes criticado, por vezes injustamente, pelos seus pares. Quanto a este aspecto, convém recordar os avanços espectaculares alcançados na última década ao nível da química e da engenharia das células de níquel – hidreto metálico e claro, das células de íões lítio (63 % das vendas de células portáteis) [1] que neste momento suplantaram quase completamente a tão bem conhecida tecnologia níquel – cádmio.

A utilização de células de lítio tem como primeiro motivo o facto de o lítio ser o metal mais electropositivo ($E^0 = -3,04$ V relativamente ao eléctrodo padrão de hidrogénio), bem como o mais leve ($M = 6,94$ g.mol⁻¹) e que apresenta menor massa volúmica ($\rho = 0,53$ g.cm⁻³) [1].

O lítio é ainda um metal muito abundante na natureza, o que faz com que o seu preço seja acessível. Também por aquele motivo, encontra-se bem incorporado no metabolismo dos organismos vivos, sendo bem tolerado por estes de um modo geral, pelo que não acarretará, em princípio, problemas ambientais associados à sua utilização, ao contrário das tecnologias envolvendo metais pesados, cujos efeitos nefas-

tos são bem conhecidos. Uma boa escolha em termos de solvente e de contra ião para o sal de lítio minimizará o impacto desta tecnologia em termos ambientais.

O laboratório de Electrólitos Poliméricos da Universidade do Minho tem desenvolvido, ao longo dos últimos anos, alguns estudos visando a investigação da possível aplicabilidade do poli(carbonato de trimetileno), PTMC, em electrólitos poliméricos para células secundárias de lítio. O PTMC é um polímero que teoricamente terá elevado potencial para aplicação em SPE devido tanto a aspectos estruturais como a aspectos relacionados com as suas propriedades físicas:

- Apresenta uma disposição de unidades poli(carbonato) teoricamente adequadas à coordenação de iões lítio;
- Trata-se de um polímero completamente amorfo;
- Tem elevada flexibilidade mas também uma boa resistência mecânica;
- Revela boa estabilidade térmica, química e electroquímica;

Em estudos anteriores efectuados neste laboratório, prepararam-se e caracterizaram-se filmes de SPE constituídos por PTMC e sais de lítio tendo como contra ião o trifluorometanosulfonato (triflato) – CF_3SO_3^- , o perclorato – ClO_4^- [2], o hexafluoroarseniato – LiAsF_6 [3] e o TFSI – $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ [4]. Os resultados obtidos por estes estudos foram encorajadores, quer ao nível da condutividade, quer devido às excelentes propriedades mecânicas dos filmes preparados. Infelizmente, a condutividade destes sistemas não atingiu ainda valores próximos da dos sistemas baseados em PEO.

Como consequência destes estudos, tentou-se preparar filmes baseados nas mesmas composições, com adição de plasticizantes como carbonato de trimetileno, TMC, dietilftalato, carbonato de propileno e bis-(2-etilhexil) sebacato [4, 5]. Desta forma registou-se um aumento na condutividade. No entanto, os materiais preparados atingem valores de condutividade aceitáveis apenas a temperaturas acima de 80°C, o que sugeriu que novos esforços devem ser feitos no sentido de melhorar o seu desempenho a este nível.

A partir deste ponto tentou-se uma nova abordagem do problema. Porque não tentar juntar a excelente condutividade do PEO com as superiores propriedades

mecânicas do PTMC? A ideia de que uma liga dos dois polímeros poderia originar uma sinergia que pusesse em evidência as boas características de cada um dos componentes não pareceu de todo descabida.

Takana et al. [6, 7] realizaram um estudo deste tipo, com misturas de PEO e PEI, poli(etilenimina), precisamente na tentativa de conjugar as boas características destes dois polímeros. Nos seus estudos, verificaram que para a combinação 80/20(PEO/PEI)_nLiClO₄ não se observa uma dependência significativa da condutividade para com a fusão do PEO cristalino, o que sugere a formação de uma solução verdadeira.

Num estudo prévio e ainda não publicado, tentou-se a preparação de filmes constituídos por uma mistura de PEO e PTMC, com o sal LiClO₄. Os resultados obtidos, que serão analisados comparativamente neste capítulo, revelaram-se de grande interesse. No entanto, há um ponto incontornável no que toca à utilização de LiClO₄: a sua elevada instabilidade térmica. Este sal decompõe-se de forma violentamente exotérmica a temperaturas superiores a 300°C. Ainda que esta temperatura exceda em muito a temperatura normal de operação de uma célula, critérios de segurança podem inviabilizar a sua aplicação prática em sistemas electroquímicos.

Pôs-se então a hipótese de experimentar o sal LiBF₄ em substituição do LiClO₄. O BF₄⁻ apresenta extensa deslocalização electrónica, sendo por isso facilmente solvatado em meios poliméricos, tal como o ClO₄⁻ [8]. Note-se que BF₄⁻ apresenta uma geometria semelhante à do ClO₄⁻, tem o mesmo número de electrões de valência, bem como dimensões comparáveis. Para além disto, o LiBF₄ não se decompõe com a violência do LiClO₄, não se apresentando portanto como um risco para a integridade física de um utilizador que submetesse a célula a condições de abuso.

O LiBF₄ tem sido apontado, quase desde o início da investigação em SPE, como um dos sais com maior potencial de aplicação no domínio. M. B. Armand et al. reconheceram, pela primeira vez [9], a formação de complexos PEO – LiBF₄, atribuindo uma condutividade relativamente elevada de 10⁻⁵ Ω⁻¹.cm⁻¹ para a composição (PEO)_{4,5}LiBF₄ à temperatura de 20 °C.

Payne e Wright [10] aprofundaram o estudo do sistema PEO – LiBF₄, comparando materiais semi-cristalinos (preparados pelo método geral de dissolução de polímero e sal num solvente apropriado, com posterior evaporação do solvente) com géis de PEO baseados em maleato com LiBF₄, completamente amorfos. A elevada condutividade observada nos primeiros estudos de Armand et al. apenas foi verificada para os sistemas em gel.

Posteriormente, E. A. Rietman et al. [11] atribuem especial relevância a este sal, ao verificarem a retenção de moléculas de água residuais ligadas por pontes de hidrogénio a aniões contendo átomos de oxigénio. A ausência desta substância no LiBF₄ pode surgir como uma vantagem, dada a conhecida agressividade da água para com os eléctrodos de lítio.

Como resumo, pode dizer-se que os estudos envolvendo LiBF₄ como sal transportador de carga são muitos e diversificados. Este sal é normalmente dos primeiros a ser utilizado em experiências de condutividade de SPE baseados em novos polímeros. Como exemplo, podem referir-se os estudos de Rajendran et al. [12] envolvendo sistemas com o polímero hospedeiro poli(metilmetacrilato) – PMMA utilizando LiBF₄ como sal e como plasticizante o dibutil ftalato – DBP. Os resultados obtidos neste estudo são bastante animadores, com condutividades da ordem de $10^{-2,2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à temperatura de 30°C, para a composição 10-5-85 (PMMA-LiBF₄ – DBP).

O primeiro estudo, tanto quanto é sabido, envolvendo a construção de uma célula electroquímica utilizando PEO-LiBF₄ como electrólito foi realizado por Chiodelli et al. [13]. Neste estudo são apontados números de transporte de 0,5 – 0,6 a temperaturas inferiores a 70 °C, e de 0,7 – 0,8 a temperaturas superiores. Estes valores foram obtidos numa célula Li|(PEO)₁₂LiBF₄|Li, são superiores aos obtidos para o sistema (PEO)₈LiClO₄ e encontram-se dentro do esperado para sistemas PEO-LiX.

Os estudos preliminares produzidos no Laboratório de Electrólitos Poliméricos da Universidade do Minho, relativamente ao sistema PTMC-LiBF₄, apresentados no 54º Encontro Anual da Sociedade Internacional de Electroquímica, indicam condutividades de $3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para a composição de menor T_g, (PTMC)₄LiBF₄, à temperatura de 95 °C [14].

O estudo realizado no âmbito deste trabalho envolveu a preparação e caracterização de electrólitos sólidos poliméricos com as composições que constam da tabela 3.1:

$\frac{m(\text{PEO})}{m(\text{PEO}) + m(\text{PTMC})} \times 100$	$\frac{m(\text{PTMC})}{m(\text{PEO}) + m(\text{PTMC})} \times 100$	Composição (Monómero:Li)	Designação
100	-	5	(PEO) ₅ LiBF ₄
-	100		(PTMC) ₅ LiBF ₄
95	5		95/5(PEO/PTMC) ₅ LiBF ₄
90	10		90/10(PEO/PTMC) ₅ LiBF ₄
85	15		85/15(PEO/PTMC) ₅ LiBF ₄
100	-	8	(PEO) ₈ LiBF ₄
-	100		(PTMC) ₈ LiBF ₄
95	5		95/5(PEO/PTMC) ₈ LiBF ₄
90	10		90/10(PEO/PTMC) ₈ LiBF ₄
85	15		85/15(PEO/PTMC) ₈ LiBF ₄
100	-	12	(PEO) ₁₂ LiBF ₄
-	100		(PTMC) ₁₂ LiBF ₄
95	5		95/5(PEO/PTMC) ₁₂ LiBF ₄
90	10		90/10(PEO/PTMC) ₁₂ LiBF ₄
85	15		85/15(PEO/PTMC) ₁₂ LiBF ₄
100	-	15	(PEO) ₁₅ LiBF ₄
-	100		(PTMC) ₁₅ LiBF ₄
95	5		95/5(PEO/PTMC) ₁₅ LiBF ₄
90	10		90/10(PEO/PTMC) ₁₅ LiBF ₄
85	15		85/15(PEO/PTMC) ₁₅ LiBF ₄

Figura 3.1 – Composições de filmes SPE preparados e caracterizados

3.2. Resultados de condutividade iónica

Os resultados obtidos para a condutividade iónica são apresentados neste ponto, sob a forma mais vulgarmente utilizada: a representação de Arrhenius, ou seja, $\log(\sigma) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$. Os resultados obtidos serão agrupados de forma a poder interpretar os diferentes efeitos que se pensam pertinentes para uma melhor compreensão dos sistemas estudados. Sendo assim, apresentar-se-ão os resultados da condutividade em função da temperatura, em primeiro lugar para sistemas com um só polímero, (PEO)_nLiBF₄ e (PTMC)_n. De seguida apresentam-se, para cada proporção monómero : Li⁺ (5, 8, 12 e 15) as condutividades para as diferentes proporções PEO/PTMC entre polímeros (95/5, 90/10 e 85/15).

3.2.1. Condutividade de electrólitos (PEO)_nLiBF₄

Na figura 3.2 encontra-se representada a condutividade dos sistemas simples (PEO)_nLiBF₄. A análise do gráfico permite imediatamente verificar que todas as curvas são constituídas por duas zonas distintas, que se intersectam a temperaturas ligeiramente superiores a 60 °C. Supõe – se que este facto se deve à fusão da fase cristalina do PEO que ocorre a esta temperatura.

A forma das curvas representadas na figura 3.2 é conhecida e interpretada pela alteração no mecanismo de condução iónica quando se dá a fusão da fase cristalina do polímero. A existência desta transição em termos de condutividade sugere alterações também ao nível da fase amorfa, que levam a uma maior facilidade na condução iónica [15]. O declive dos dois ramos dos gráficos relaciona-se com a energia de activação para o processo de condução iónica. Por exemplo, para a composição (PEO)₁₂LiBF₄, a energia de activação é de cerca de 56 kJ.mol⁻¹ (0,6 eV) a temperaturas inferiores a 60 °C, diminuindo para cerca de 20 kJ.mol⁻¹ (0,2 eV) aquando da fusão da fase cristalina do PEO. Estes valores encontram-se em acordo com a generalidade da literatura, no que toca à maior parte dos sistemas baseados em PEO [2, 16].

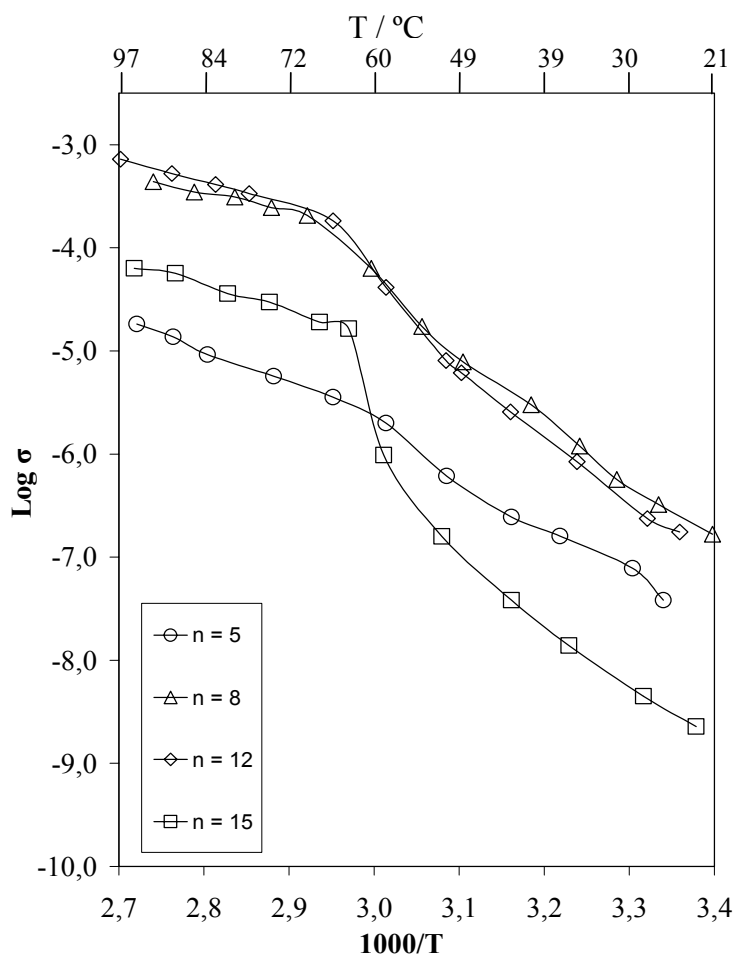


Figura 3.2 – Condutividade em função de $\frac{1000}{T}$ para sistemas $(\text{PEO})_n\text{LiBF}_4$

As composições $n = 8$ e $n = 12$ parecem ser as que apresentam melhores condutividades, a primeira a baixas temperaturas, invertendo-se a situação a temperaturas mais elevadas. Trata-se de um sinal de que entre $n = 8$ e $n = 12$ se encontrará possivelmente a melhor composição para este sistema.

Para a composição $n = 15$, a diferença entre a condutividade acima e abaixo de 60 °C é bastante pronunciada. A fusão da fase cristalina parece ter grande influência sobre a condutividade nesta composição. Uma observação mais cuidada permite verificar que a diminuição da concentração de sal (variando n de 5 até 15) aumenta significativamente a dependência da condutividade relativamente à fusão da fase cristalina. Este facto sugere que a presença do sal inibe a cristalização do polímero, talvez por interromper o alinhamento regular das cadeias que esta exige. Deste ponto de vista, maiores concentrações de sal implicarão regiões amorfas mais extensas.

É de realçar que as condutividades só se aproximam de valores aceitáveis para aplicação prática [2], a partir de 50 – 60 °C, qualquer que seja a composição considerada.

Na figura 3.3 encontram-se representadas as “isotérmicas de condutividade” que permitem ter uma perspectiva diferente sobre os resultados:

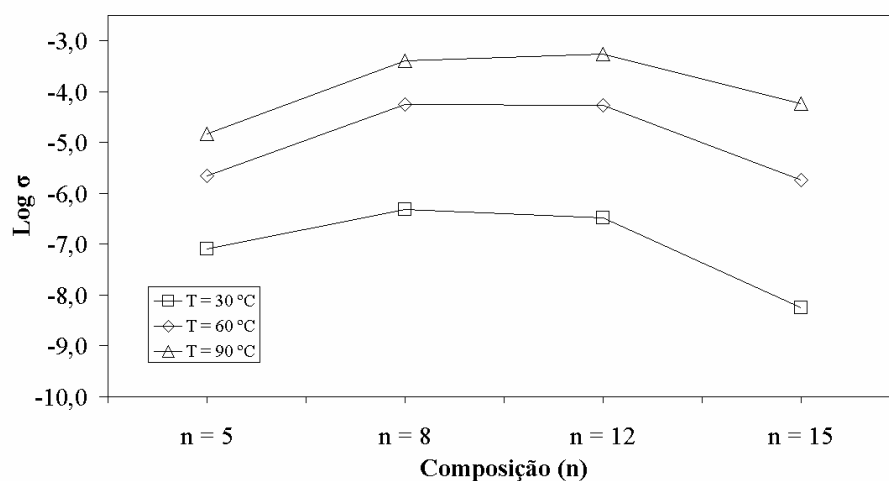


Figura 3.3 – Isotérmicas de condutividade para sistemas $(\text{PEO})_n\text{LiBF}_4$

As composições $n = 8$ e $n = 12$ apresentam máximos de condutividade, a qualquer temperatura. Quando a concentração de sal aumenta (entre $n = 15$ e $n = 12$) a condutividade aumenta claramente devido à maior disponibilidade de espécies carregadas. Para concentrações de sal mais elevadas ($n = 5$), a condutividade diminui, provavelmente devido à formação de espécies iónicas de maiores dimensões (e massa), bem como devido à formação de ligações entre iões e cadeias de polímero adjacentes que impedem a movimentação destas, num fenómeno vulgarmente designado por “ionic cross – linking” [2].

Confirmam-se assim os estudos de Chiodelli et al. [13], que indicaram a existência de um máximo relativo para $6 < n < 10$. Não se confirmou, no entanto, o máximo absoluto de condutividade para $n \approx 5$. Tal pode ficar a dever-se a aspectos relacionados com a preparação dos filmes, ou mesmo da própria natureza dos reagentes utilizados.

3.2.2. Condutividade de electrólitos (PTMC)_nLiBF₄

A condutividade dos sistemas (PTMC)_nLiBF₄ encontra-se representada em função de $1000/T$ na figura 3.4:

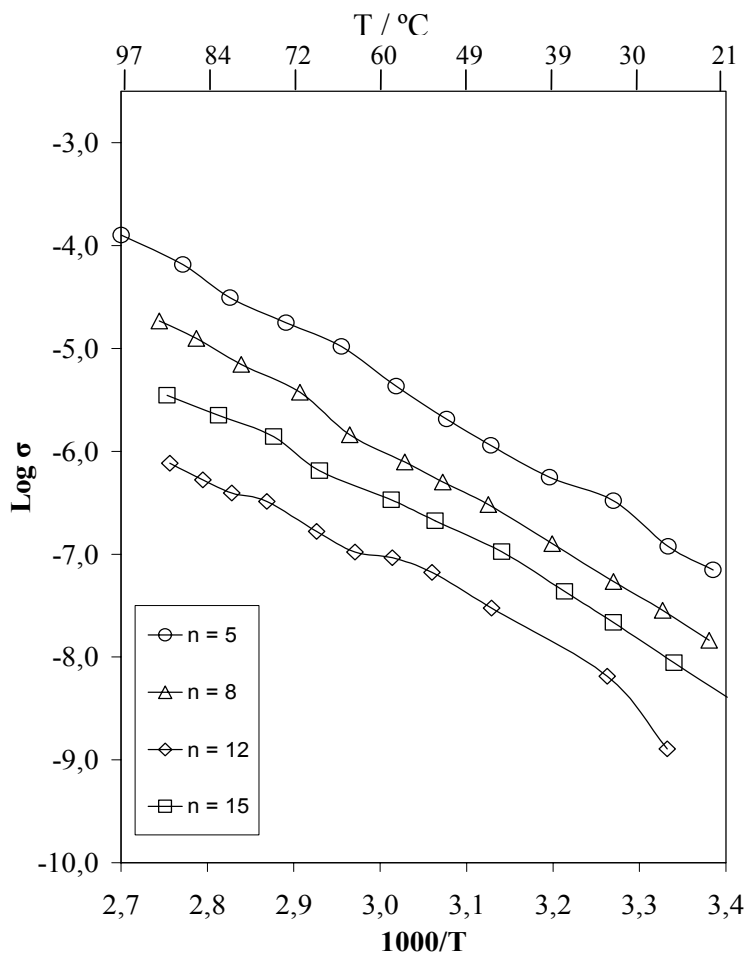


Figura 3.4 – Condutividade em função de $\frac{1000}{T}$ para sistemas (PTMC)_nLiBF₄

O primeiro aspecto a notar é a continuidade observada na representação. Trata-se do resultado de o PTMC ser um polímero amorfo à temperatura ambiente. A não existência de uma fase cristalina leva a que, na gama de temperaturas estudada, não ocorra qualquer evento térmico que implique alterações no mecanismo de condução.

Apesar das boas características relacionadas com a baixa cristalinidade do polímero, a condutividade registada fica bastante abaixo da dos sistemas (PEO)_nLiBF₄. A composição com melhor condutividade, (PTMC)₅LiBF₄, apresenta valores de

condutividade em média uma década inferiores às melhores composições baseadas em PEO ($n = 8$ e $n = 12$).

A energia de activação determinada a partir da composição $n = 5$ é de cerca de 40 kJ.mol^{-1} ($0,4 \text{ eV}$), e está em conformidade com valores previamente registados por Smith et al. [2] para sistemas baseados em PTMC e outros sais.

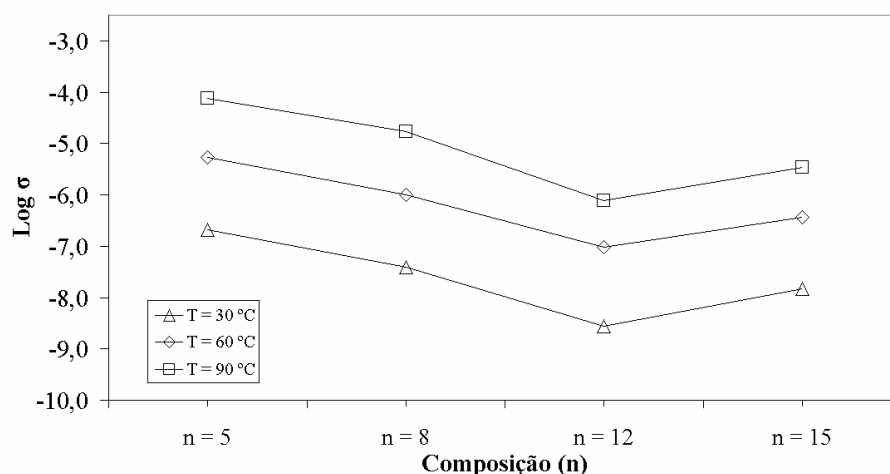


Figura 3.5 – Isotérmicas de condutividade para sistemas $(\text{PTMC})_n\text{LiBF}_4$

A figura 3.5 permite confirmar a condutividade moderada destes sistemas, em que apenas para a composição $n = 5$ e a temperaturas superiores a 60 °C , se atingem valores de condutividade aceitáveis para aplicações práticas [2].

O ligeiro aumento de condutividade para $n = 15$ não é significativo, por se tratar já de uma composição em que o sal se encontra muito diluído. Qualquer diminuição posterior da concentração de sal, para valores de n superiores a 15, levará inevitavelmente a uma diminuição da condutividade devido à redução da concentração das espécies transportadoras de carga [17]. Esta particularidade foi verificada em estudos anteriores deste sistema [14, 18].

3.2.3. Condutividade de electrólitos por composição polímero : sal

A apresentação da condutividade dos filmes preparados pode ser feita de duas formas:

- Apresentação comparativa das composições com diferentes proporções monómero : Li^+ , mantendo fixa a proporção entre polímeros,
- Apresentação comparativa das composições com diferentes proporções entre polímeros, mantendo fixa a proporção monómero : Li^+ ,

Nas análises preliminares dos resultados obtidos, depois de se tentar fazer os dois tipos de representação, chegou-se à conclusão de que o primeiro tipo de representação não representava uma mais-valia em termos de interpretação de resultados experimentais, sendo portanto os resultados de condutividade apresentados em termos das diferentes proporções entre polímeros, para cada proporção monómero : Li^+ , ou seja, $n = 5, 8, 12$ e 15 .

3.2.3.1. Condutividade de electrólitos $\text{X/Y(PEO/PTMC)}_5\text{LiBF}_4$

A figura 3.6 representa a condutividade em função da temperatura para as composições preparadas com $n = 5$ em termos de quantidade química (mol) de polímero por mole de sal. A composição 0/100 representa um SPE apenas com o polímero PTMC, representando o inverso (100/0) um SPE que conta como único polímero o PEO.

Os sistemas com $n = 5$ apresentam um máximo de condutividade para as formulações $(\text{PTMC})_n\text{LiBF}_4$, e um mínimo para $(\text{PEO})_n\text{LiBF}_4$. Trata-se da única composição em que o SPE baseado apenas em PTMC supera o SPE baseado apenas em PEO.

A primeira observação que se pode fazer da análise da figura 3.6 é a sinergia entre PEO e PTMC que leva a que a composição 90/10 $(\text{PEO/PTMC})_5\text{LiBF}_4$ supere ligeiramente a condutividade de $(\text{PTMC})_5\text{LiBF}_4$ e de forma apreciável a de $(\text{PEO})_5\text{LiBF}_4$. A elevada condutividade destas composições, quando comparadas com a de $(\text{PEO})_5\text{LiBF}_4$ poderá ser o resultado da conjugação de diversos fenómenos.

Recuando até à figura 3.3, pode verificar-se que a proporção $n = 5$ corresponde a um mínimo de condutividade para sistemas baseados apenas em PEO. Poderá então ocorrer, nas regiões ricas em PEO, a formação de pares iónicos para além do efeito

vulgarmente designado por “ionic cross – linking”, que consiste na formação de ligações entre cadeias de polímero possibilitadas pela presença de iões.

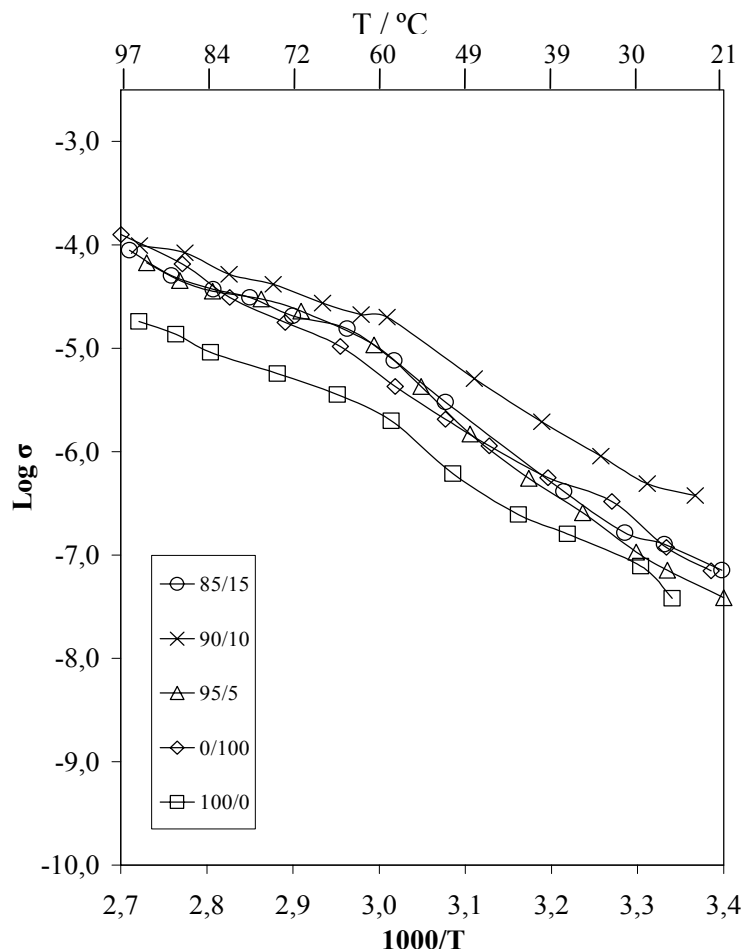


Figura 3.6 – Condutividade em função de $\frac{1000}{T}$ para sistemas
X/Y(PEO/PTMC)₅LiBF₄

Esta situação poderá conjugar-se com uma saturação da fase PEO que leve o sal a deslocar-se para regiões ricas em PTMC que, como se infere da figura 3.5, se apresenta num máximo de condutividade.

Um outro facto que se torna evidente é a baixa dependência que a condutividade apresenta relativamente à fusão do PEO cristalino. Este facto, tal como referido na secção 3.2.1. fica possivelmente a dever-se à inibição da cristalização provocada pela presença do sal. Neste tipo de sistemas, a presença de PTMC poderá contribuir para um reforço deste efeito, se as cadeias deste polímero de alguma forma “plastificarem” o PEO, favorecendo a ocorrência de uma maior extensão de PEO amorfo.

3.2.3.2. Condutividade de electrólitos X/Y(PEO/PTMC)₈LiBF₄

A figura 3.7 apresenta a condutividade das composições com proporção 8:1 em termos de monómero : sal, em função da temperatura. A composição que evidencia melhor comportamento, de acordo com o gráfico, é a 85/15(PEO/PTMC)₈LiBF₄, cuja condutividade é praticamente equivalente à de (PEO)₈LiBF₄ a altas temperaturas, superando esta composição à temperatura ambiente.

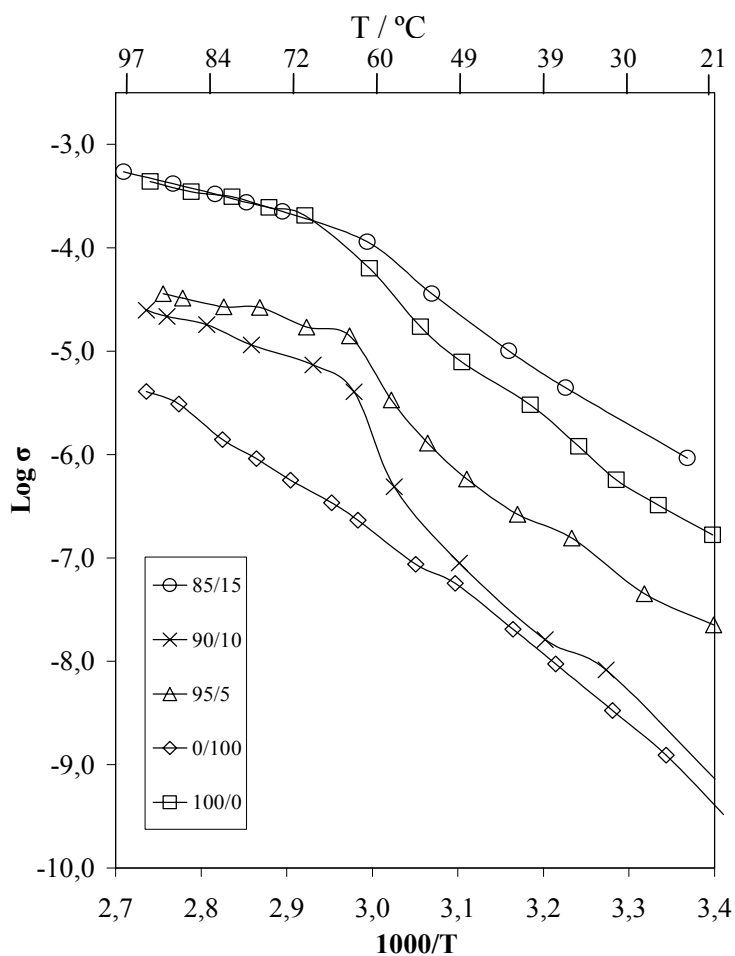


Figura 3.7 – Condutividade em função de $\frac{1000}{T}$ para sistemas
X/Y(PEO/PTMC)₈LiBF₄

A composição (PTMC)₈LiBF₄ apresenta agora os valores mais baixos de condutividade, passado que está o máximo de $n = 5$ para a condutividade de (PTMC)_nLiBF₄.

É de notar que em todos os sistemas com $n = 8$ é já de certo modo evidente a dependência que o gráfico apresenta, relativamente à fusão do PEO cristalino. Supõe-se que uma diminuição da plasticização, provocada pela menor concentração de sal, esteja na base deste efeito.

3.2.3.3. Condutividade de electrólitos $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$

A figura 3.8 sintetiza o comportamento dos sistemas $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$. O primeiro facto a notar é a grande proximidade entre todas as condutividades dos sistemas contendo PEO, que leva a que não seja possível destacar um sistema em particular.

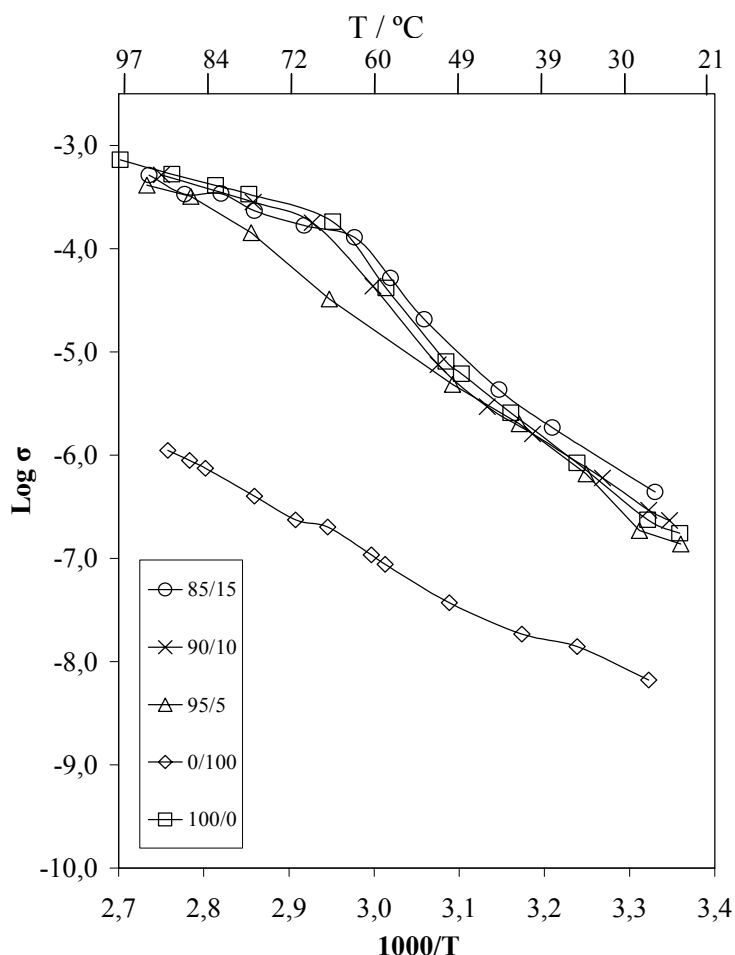


Figura 3.8 – Condutividade em função de $\frac{1000}{T}$ para sistemas $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$

A baixa condutividade apresentada pelo SPE de composição $(\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$ faz supor uma reduzida participação deste polímero nos fenómenos de condução iónica. A realidade é que a proporção $n = 12$ representa a melhor condutividade para sistemas $(\text{PEO})_n\text{LiBF}_4$ e a pior para sistemas $(\text{PTMC})_n\text{LiBF}_4$. Poderá propor-se que nesta situação, a condução iónica ocorre sobretudo em regiões ricas em PEO.

3.2.3.4. Condutividade de electrólitos $\text{X/Y}(\text{PEO/PTMC})_{15}\text{LiBF}_4$

O único facto que não é surpreendente relativamente à condutividade dos sistemas $\text{X/Y}(\text{PEO/PTMC})_{15}\text{LiBF}_4$ é a tendência para uma dependência cada vez maior da fusão do PEO cristalino, que se apresenta mais evidente a temperaturas de cerca de 60°C , como se pode verificar na figura 3.9:

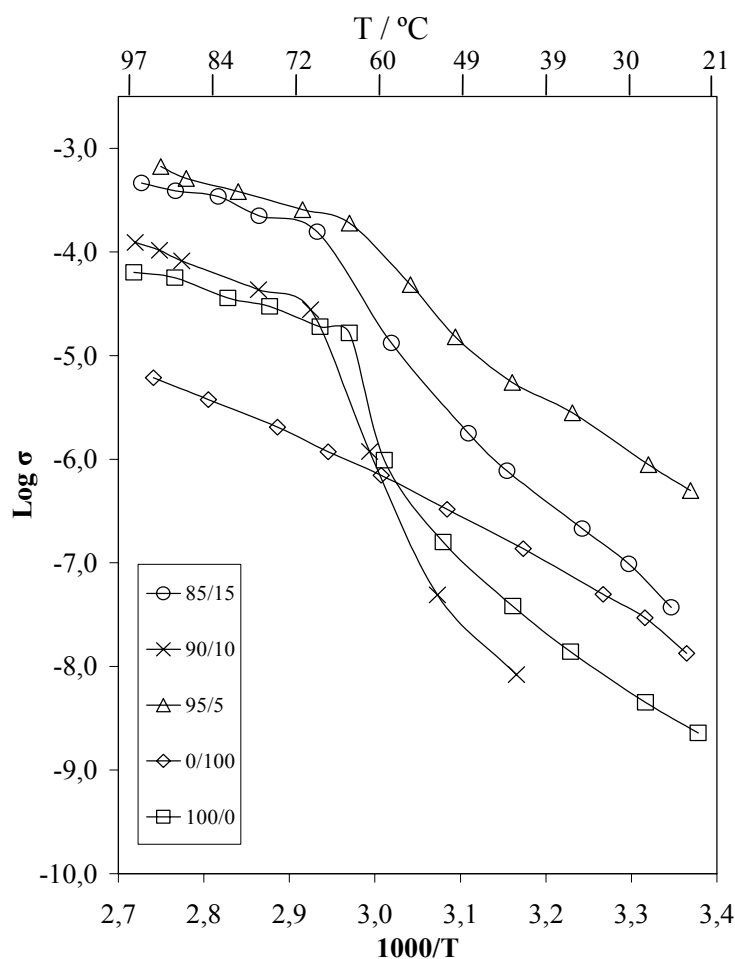


Figura 3.9 – Condutividade em função de $\frac{1000}{T}$ para sistemas $\text{X/Y}(\text{PEO/PTMC})_{15}\text{LiBF}_4$

Este facto pode claramente ser atribuído à diminuição da concentração de sal com o consequente aumento da possibilidade de alinhamento correcto das cadeias de PEO de forma a possibilitar o crescimento de esferulites de dimensões cada vez maiores.

A composição $(PTMC)_{15}LiBF_4$ apresenta uma curva regular e semelhante às anteriores, destacando-se pela negativa, em termos de condutividade, e pela positiva em termos da ausência de fenómenos térmicos que afectem a condutividade.

3.3. Interpretação dos resultados de condutividade iónica

Em termos de condutividade iónica, os resultados obtidos revelam que estamos na presença de sistemas com interacções físico – químicas de elevada complexidade. Claramente, os estudos de condutividade não são suficientes para compreender os fenómenos envolvidos.

Apesar da grande diversidade de comportamentos observados, há alguns aspectos que são comuns e que podem fornecer pistas no sentido de compreender o comportamento destes sistemas.

O aumento na dependência da condutividade relativamente à fusão de PEO é talvez o único factor que evidencia consistência quando se diminui a concentração de sal desde $n = 5$ até $n = 15$.

À partida, este factor estará relacionado com a presença do sal, que inibe a cristalização do PEO para concentrações mais elevadas de sal. Não é no entanto totalmente claro se o PTMC poderá ter também um papel a este nível, por exemplo, actuando como um plasticizante de elevada massa molecular. Fica em aberto a possibilidade da existência deste tipo de interacção.

Não é possível igualmente esclarecer a natureza da dispersão formada pelo sistema dos dois polímeros. No entanto, sugere-se uma melhor distribuição de PTMC em PEO para concentrações de sal mais elevadas. O facto de nestas composições o PEO se apresentar consideravelmente mais amorfo é um factor que pesa nesta hipó-

tese, uma vez que a formação de fases cristalinas implica alinhamentos no sentido da formação de esferulites que, em princípio, excluiriam grande parte do PTMC em composições com grande quantidade relativa de PEO cristalino.

A interpretação da condutividade destes sistemas representa um desafio à medida da sua complexidade. As dúvidas relativamente à forma como PTMC, PEO e LiBF_4 interagem de modo a permitir a condução dos iões lítio encontram-se intimamente ligadas à incerteza quanto ao tipo de dispersão formada entre os polímeros. Assim, a primeira conclusão deste estudo mostra que um SPE constituído por PEO e PTMC não é simplesmente a soma ponderada de dois sistemas simples, mas sim um sistema de elevada complexidade.

Relativamente à natureza da dispersão formada, podem imaginar-se duas situações. Caso PEO e PTMC se dispersem de forma a que não exista considerável formação de agregados de um só polímero, mas antes uma mistura homogénea dos dois polímeros, a condução poderá ser um fenómeno “cooperativo”. Nesta situação, os iões lítio encontrar-se-ão coordenados por ambos os polímeros. Esta situação representaria um modelo relativamente simples em que as cadeias de PEO e PTMC se ligariam de forma bastante eficaz. De acordo com os resultados obtidos, esta situação implicaria PEO de baixa cristalinidade, logo, elevadas concentrações de sal que diminuem a condutividade.

Um segunda situação, que poderia ocorrer para concentrações mais baixas de sal, seria aquela em que PEO e PTMC persistem sob a forma de agregados de dimensões apreciáveis, não ocorrendo uma verdadeira ligação entre as cadeias dos polímeros. Neste caso, a complexidade do sistema aumentaria significativamente, considerando que o próprio sal se repartiria de forma desigual pelos dois polímeros, criando dentro do mesmo SPE regiões de condutividade elevada na vizinhança de regiões de condutividade moderada. Esta situação seria favorecida por concentrações mais reduzidas de sal e obviamente não é uma situação de todo desejável, em termos de performance do SPE.

Em suma, talvez a conjugação destes factores (e eventualmente outros não abordados neste texto) esteja na origem da dificuldade que se encontrou na interpretação da condutividade destes sistemas.

3.4. Comparação da condutividade iónica do sistema X/Y(PEO/PTMC)_nLiBF₄ com o sistema X/Y(PEO/PTMC)_nLiClO₄

Tal como referido no ponto 3.1., os estudos do sistema X/Y(PEO/PTMC)_nLiBF₄ surgiram como consequência natural do interesse despertado pelo sistema X/Y(PEO/PTMC)_nLiClO₄. O estudo deste sistema foi realizado por outro colaborador do laboratório de electrólitos poliméricos, tendo os resultados sido gentilmente cedidos para efeito de comparação. Uma breve análise comparativa dos resultados dos dois estudos permitirá evidenciar semelhanças, ressaltar diferenças e se possível, tirar conclusões que permitam compreender melhor os mecanismos subjacentes à dispersão de PTMC em PEO, bem como os mecanismos de condução do ião lítio nestes meios.

Para evitar tornar este texto demasiado fastidioso, não se apresentará a totalidade dos resultados obtidos na investigação do sal LiClO₄, comparando-se apenas as composições com melhores condutividades e, quando conveniente, chamando a atenção para aspectos relevantes do comportamento dos SPE preparados no âmbito deste outro estudo.

Proceder-se-á portanto à comparação dos sistemas que apresentaram melhor condutividade, para cada composição de sal, $n = 5, 8, 12$ e 15 , a temperaturas seleccionadas de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4.1. Condutividade de sistemas X/Y(PEO/PTMC)₅LiBF₄ e X/Y(PEO/PTMC)₅LiClO₄

Nas composições $n = 5$, notou-se uma boa interacção entre os polímeros para ambos os sistemas. Este facto é evidente pela ausência de fenómenos térmicos afectando a condutividade. Os gráficos de $\log(\sigma)$ em função de $\frac{1000}{T}$ não apresentam a

marcada descontinuidade associada à fusão de PEO. Para os sistemas $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_5\text{LiClO}_4$ a fusão de PEO não é de todo perceptível. Este facto sugere uma melhor dispersão de PTMC em PEO na presença de LiClO_4 . Este sal facilita, aparentemente a formação de solução de PTMC em PEO.

A figura 3.10 resume as condutividades das melhores composições destes sistemas: $90/10(\text{PEO}/\text{PTMC})_5\text{LiBF}_4$ e $95/5(\text{PEO}/\text{PTMC})_5\text{LiClO}_4$:

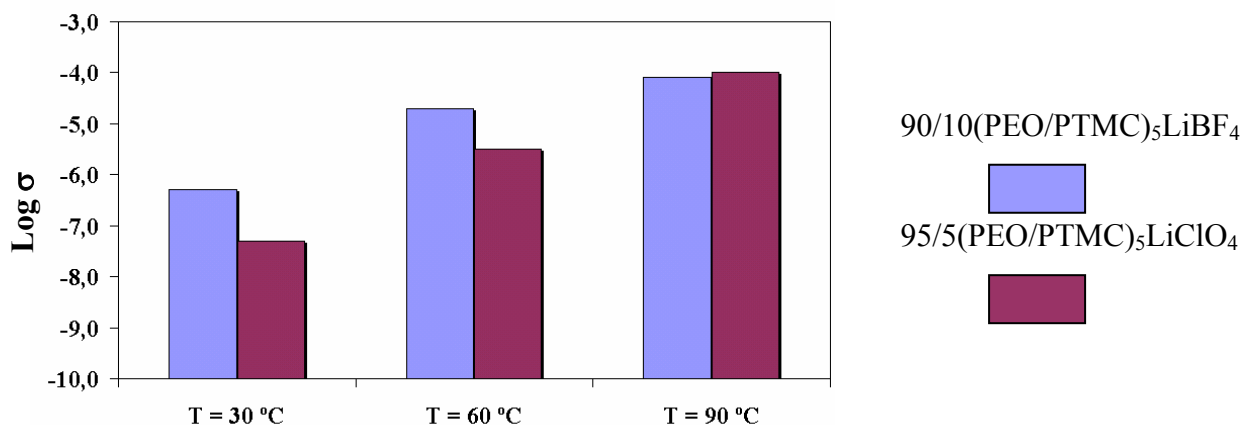


Figura 3.10 – Condutividades de $90/10(\text{PEO}/\text{PTMC})_5\text{LiBF}_4$ e $95/5(\text{PEO}/\text{PTMC})_5\text{LiClO}_4$ a temperaturas de 30 °C, 60 °C e 90 °C

Como se pode observar, o SPE baseado em LiBF_4 apresenta melhor condutividade a temperaturas baixas, equivalendo-se os sistemas quando a temperatura atinge valores próximos dos 90 °C. O facto de nos sistemas baseados em LiClO_4 se obter uma melhor dispersão entre polímeros não contribui, nesta composição, para uma melhoria na condutividade.

3.4.2. Condutividade de sistemas $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiBF}_4$ e $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiClO}_4$

Os sistemas $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiX}$ apresentam uma melhoria geral na condutividade para ambos os sais de lítio. Para os SPE baseados em LiClO_4 , verifica-se inclusive, que a composição com $n = 8$ que apresenta pior condutividade se equivale em termos de ordem de grandeza à composição com $n = 5$ com melhor condutividade.

Um fenómeno curioso é o facto de $(\text{PEO})_8\text{LiBF}_4$ e $(\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$ apresentarem excelentes condutividades, sendo a composição $(\text{PEO})_8\text{LiBF}_4$ ultrapassada apenas ligeiramente, a baixas temperaturas, por $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiBF}_4$. A composição $(\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$ é inclusivamente a melhor da série de filmes que apresenta apenas PEO como polímero hospedeiro. Trata-se, portanto, de uma formulação em que a mistura entre filmes não resulta numa sinergia apreciável, ao contrário do que se passou com $n = 5$.

Por este estudo visar os sistemas mistos PEO/PTMC, optou-se por comparar, na figura 3.11, as condutividades de $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiBF}_4$ e $95/5(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiClO}_4$. Esta é a composição mista da série que apresenta melhor condutividade.

Pode observar-se que os sistemas se equivalem, de um modo geral, a qualquer temperatura. A pequena diferença de condutividade pode perfeitamente ser o resultado da influência de aspectos preparativos ou de história térmica dos SPE, não permitindo por isso evidenciar qualquer diferença nas propriedades destes SPE.

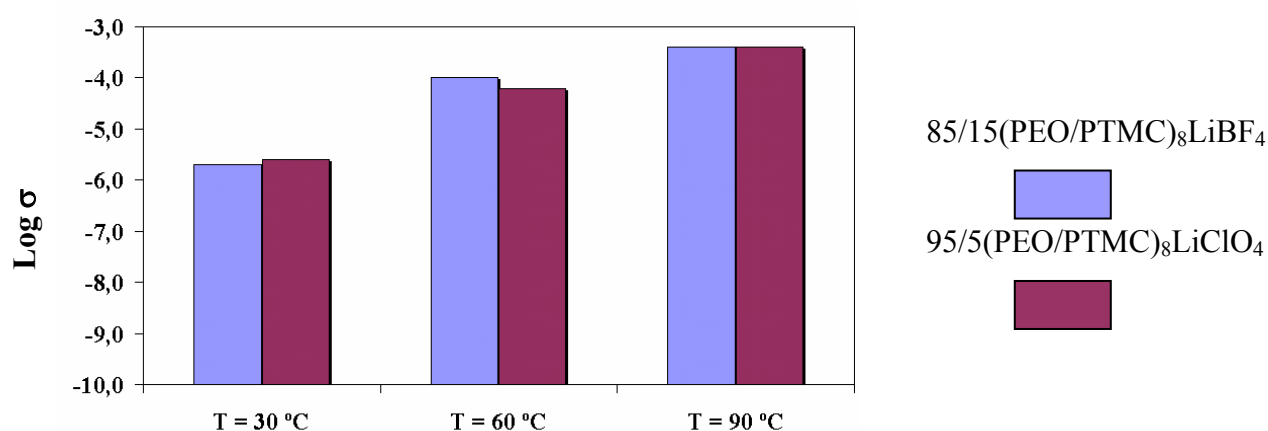


Figura 3.11 – Condutividades de $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiBF}_4$ e $95/5(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiClO}_4$ a temperaturas de 30 °C, 60 °C e 90 °C

3.4.3. Condutividade de sistemas $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$ e $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiClO}_4$

As composições $n = 12$ baseadas em LiBF_4 e LiClO_4 têm em comum um aspecto: apresentam uma marcada descontinuidade na condutividade associada à fusão do

PEO cristalino. Os filmes de $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiClO}_4$ não são amorfos como ocorre com $n = 5$ ou $n = 8$ com concentrações de sal mais elevadas.

Em termos de condutividade, os sistemas apresentam valores da mesma ordem de grandeza. As melhores composições analisadas são $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$ e $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiClO}_4$, apresentando esta melhor condutividade que a primeira. A figura 3.12 ilustra a situação:

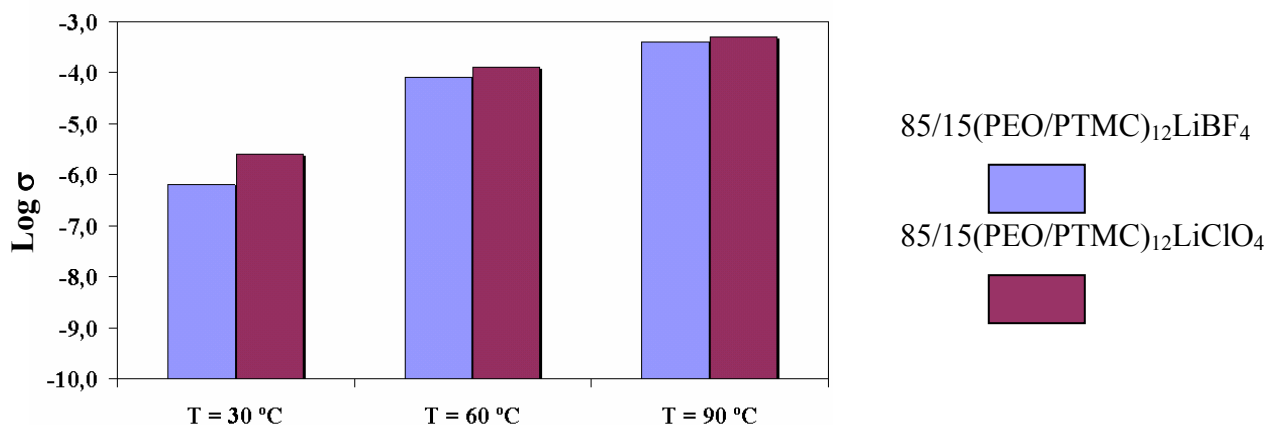


Figura 3.12 – Condutividades de $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$ e $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiClO}_4$ a temperaturas de 30 °C, 60 °C e 90 °C

Trata-se da primeira formulação em que se pode observar uma condutividade notoriamente maior para uma composição com LiClO_4 à temperatura de 30 °C.

3.4.4. Condutividade de sistemas $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_{15}\text{LiBF}_4$ e $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_{15}\text{LiClO}_4$

Tal como para $n = 12$, em $n = 15$ observa-se uma nítida dependência da fusão de PEO na condutividade em todas as composições. Quando em pequenas concentrações, quer LiBF_4 quer LiClO_4 se distribuirão preferencialmente pela fase de PEO.

As composições com melhor condutividade são $95/5(\text{PEO}/\text{PTMC})_{15}\text{LiBF}_4$ e $90/10(\text{PEO}/\text{PTMC})_{15}\text{LiClO}_4$. A primeira apresenta uma vantagem apreciável sobre a segunda, sobretudo a baixas temperaturas, como se pode observar pela figura 3.13:

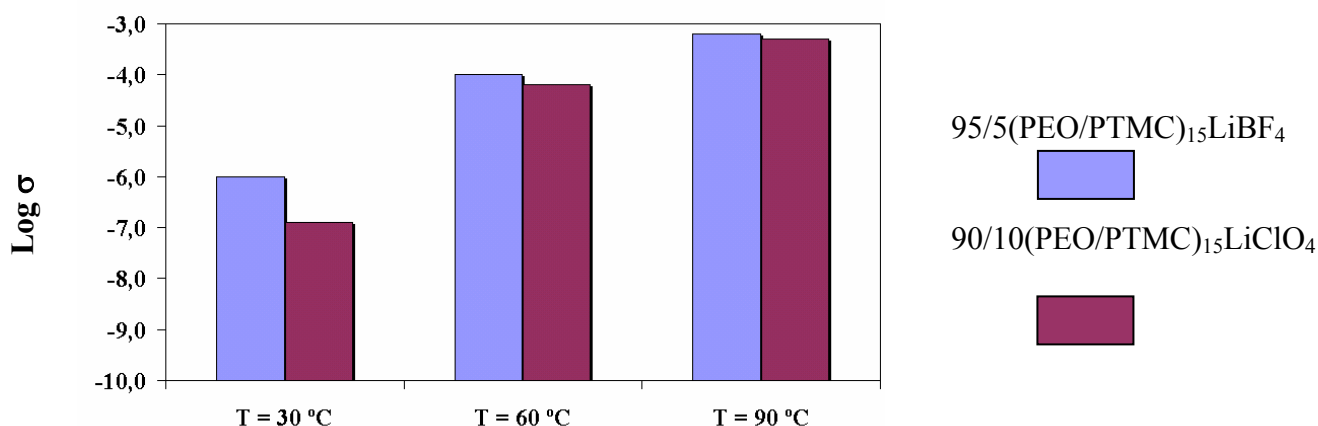


Figura 3.13 – Condutividades de 95/5(PEO/PTMC)₁₅LiBF₄ e 90/10(PEO/PTMC)₁₂LiClO₄ a temperaturas de 30 °C, 60 °C e 90 °C

Tal como para $n = 5$, a composição baseada em LiBF₄ apresenta melhores condutividades, sobretudo a baixas temperaturas. Como em todas as composições, as condutividades aproximam-se a temperaturas mais elevadas.

3.4.5. Discussão geral da condutividade dos sistemas com LiBF₄ e LiClO₄

Tal como os sistemas $X/Y(\text{PEO/PTMC})_n\text{LiBF}_4$, também os sistemas $X/Y(\text{PEO/PTMC})_n\text{LiClO}_4$ se revestem de elevada complexidade, tornando complexa a análise dos sistemas, sobretudo no que concerne à interpretação da influência da proporção X/Y na condutividade. Não é de todo possível obter uma relação inteligível entre a percentagem de polímeros e a condutividade dos filmes.

No entanto, a observação das curvas de $\log(\sigma)$ em função de $\frac{1000}{T}$ para ambos os sistemas, de $n = 15$ até $n = 5$, permite tecer algumas considerações:

Tanto o sal LiBF₄ como LiClO₄ aparentam favorecer a formação de PEO amorfo. Esta hipótese resulta da observação de uma menor dependência da fusão de PEO, em termos de condutividade, para ambos os sistemas a concentrações elevadas de sal. Deste ponto de vista, LiClO₄ terá uma capacidade superior à de LiBF₄ para exercer um efeito plasticizante sobre o PEO. Esta visão apoia-se na independência da fusão de PEO que se observa para sistemas $n = 5$ e $n = 8$ contendo este sal. Esta

independência só se torna evidente, em sistemas contendo LiBF_4 , a partir de concentrações mais elevadas de sal, $n = 5$.

A observação das figuras 3.10 a 3.13 permite apontar uma maior condutividade de sistemas contendo LiBF_4 , sobretudo a baixas temperaturas. A exceção à regra são os sistemas com $n = 12$. Da observação destes gráficos resulta outro facto curioso: à temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$, as condutividades dos filmes aproximam-se atingindo valores quase indistinguíveis. Pode supor-se pois que a esta temperatura a condução de iões depende sobretudo do movimento das cadeias de polímero promovida pela maior entropia latente no meio, sendo praticamente independente da quantidade de sal presente. A temperaturas mais baixas, com menor agitação térmica, a condutividade dependerá bastante mais das características intrínsecas do sal, nomeadamente, a capacidade do catião lítio para se movimentar, independentemente das cadeias do polímero, ao longo de um gradiente de potencial eléctrico.

3.5. Resultados obtidos por calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Neste trabalho, conforme foi referido no capítulo 2, a análise dos filmes preparados por DSC tem como objectivo principal estudar as transições térmicas sofridas pelos filmes sujeitos a aquecimento. Será interessante observar a forma como a composição dos SPE preparados influencia eventos como T_g , T_m ou T_d , bem como a relação entre estes eventos e a condutividade dos filmes preparados.

3.5.1. Análise DSC da T_m do PEO cristalino

Dada a relevância da fusão do PEO cristalino nos resultados de condutividade apresentados, não poderia deixar de se fazer uma análise comparativa dos termogramas DSC relativos à fusão da fase cristalina de PEO.

A importância da análise DSC da fusão do PEO cristalino foi, desde muito cedo entendida por alguns investigadores não apenas como forma de melhor compreender a distribuição de fases em SPE, mas sobretudo para melhor compreender o mecanismo de condução iónica [17, 19-21].

A observação da figura 3.14 permite confirmar a diminuição da proporção de PEO cristalino que ocorre concomitantemente com o aumento da concentração de sal. Na figura encontram-se sobrepostos os termogramas relativos à fusão das esferulites de PEO em 95/5(PEO/PTMC)_nLiBF₄, que traduzem uma tendência geral para qualquer outra proporção (PEO/PTMC). O aumento da concentração de sal provoca claramente uma diminuição da área do sinal relativo à fusão do PEO no termograma. Trata-se de amostras com a mesma quantidade relativa de PEO e PTMC, podendo concluir-se que, de facto, o sal LiBF₄ favorece a diminuição da quantidade de PEO cristalino.

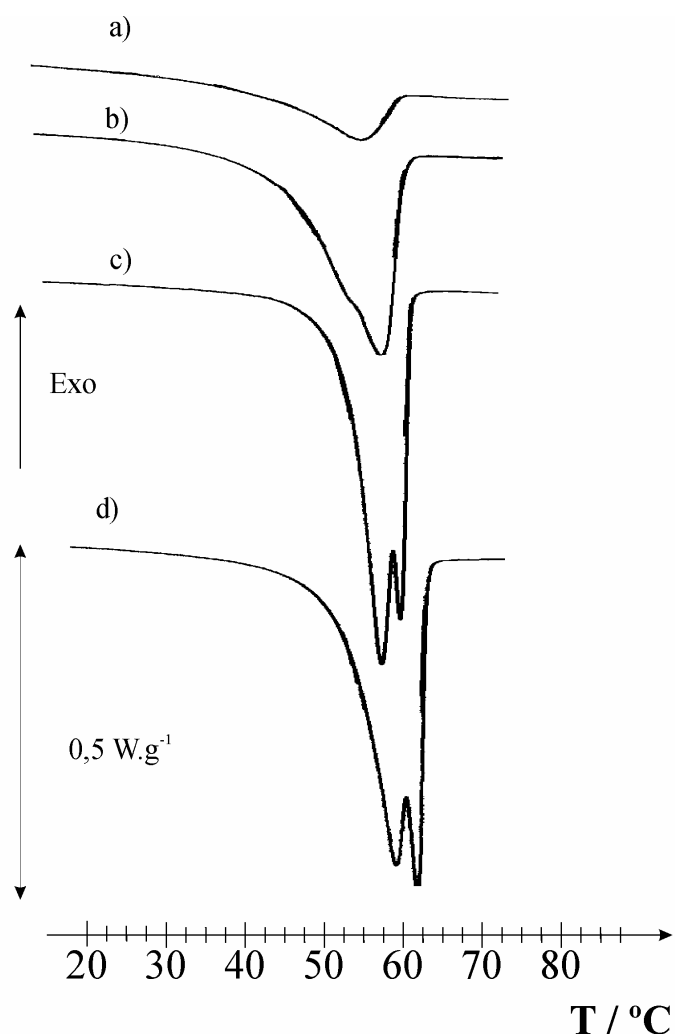


Figura 3.14 – Termogramas DSC evidenciando a fusão do PEO cristalino para:

- a) 95/5(PEO/PTMC)₅LiBF₄ b) 95/5(PEO/PTMC)₈LiBF₄
 c) 95/5(PEO/PTMC)₁₂LiBF₄ d) 95/5(PEO/PTMC)₁₅LiBF₄

De acordo com este ponto de vista, sugere-se então que o aumento da concentração de sal resulta numa melhor distribuição do PTMC no PEO, uma vez que este polímero se apresenta mais amorfo, proporcionando filmes mais homogêneos.

Ainda relativamente à fusão do PEO cristalino nota-se que a diminuição de “n”, para além de levar a uma diminuição da área do sinal, provoca um abaixamento da temperatura a que o processo se inicia (temperatura “onset”).

A tendência para a observação de um “sinal duplo” pode ficar a dever-se a uma recristalização possibilitada pela reorganização das cadeias de PEO devida a uma primeira fusão das esferulites [21]. Este fenómeno já havia sido observado por M. J. Smith et al. em sistemas com o ião Eu(III) como condutor iónico [22, 23] e com ião La(III) [24]. De acordo com estes estudos, e para estas observações, o aumento da concentração de sal resulta numa inibição da cristalização.

No âmbito deste trabalho não se verificou uma variação apreciável na temperatura “onset” da fusão do PEO cristalino com a adição de PTMC, ao contrário do que se verificou nos trabalhos de R. Tanaka et al. [7], que registaram uma diminuição da temperatura de fusão do PEO cristalino com a adição de PEI. Este facto pode ser interpretado como mais um indício de uma interacção menos intensa entre PEO e PTMC do que entre PEO e PEI.

A baixa afinidade que PEO e PTMC aparentam ter, sobretudo para concentrações mais baixas de sal faz surgir outra questão: Será o valor de “n” apresentado um valor real? Suponha-se que o LiBF_4 se distribui de forma desigual pelos dois polímeros. Poderia ocorrer um situação em que a maior parte do LiBF_4 ocuparia regiões ricas em PEO, por exemplo. Nessa situação, o valor real de “n” seria inferior ao calculado, para o PEO, e superior para o PTMC. No limite, poderia ocorrer, por exemplo, um SPE com formulação $85/5(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiBF}_4$ apresentar uma concentração de LiBF_4 na fase PEO equivalente, por exemplo, à de um SPE $(\text{PEO})_7\text{LiBF}_4$. Os cálculos efectuados no sentido de verificar esta hipótese não foram conclusivos, podendo apenas sugerir-se a suspeita de que uma situação do género (deslocação do LiBF_4 de forma desigual entre polímeros) poderá estar a ocorrer.

3.5.2. Análise DSC da Td dos filmes preparados

A temperatura a que têm início fenómenos de decomposição dos SPE preparados foi acompanhada por DSC e por TGA. Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos por análise DSC.

Em primeiro lugar proceder-se-á a uma análise da influência da concentração de sal na temperatura de decomposição dos filmes. A figura 3.15 apresenta as curvas de decomposição de filmes com a composição geral $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_n\text{LiBF}_4$, que representam uma tendência geral para as restantes composições.

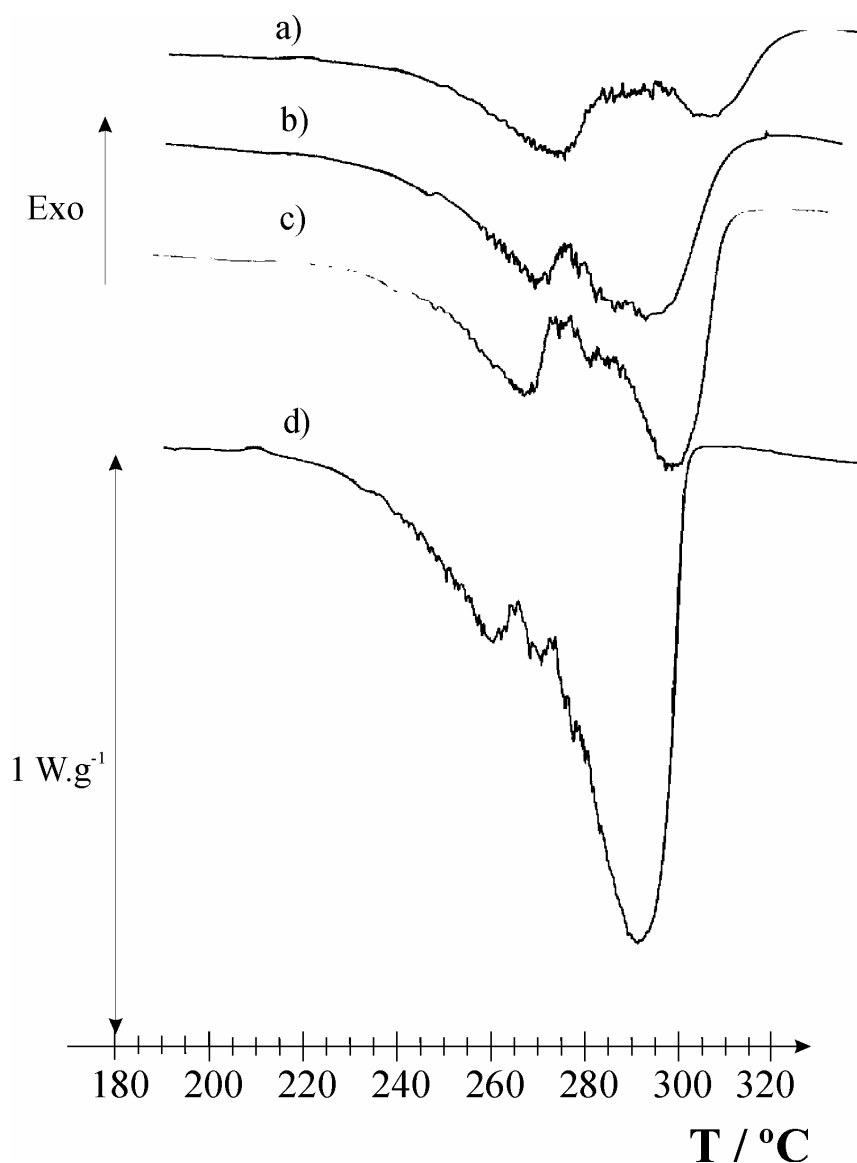


Figura 3.15 – Termogramas DSC evidenciando a decomposição de:

- a) $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_{15}\text{LiBF}_4$ b) $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$
 c) $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_8\text{LiBF}_4$ d) $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_5\text{LiBF}_4$

A figura mostra que a decomposição dos filmes é um fenómeno relativamente complexo que ocorre em duas etapas. Há, no entanto, alguns factos que devem ser referidos:

- i) A temperatura “onset” da decomposição diminui com o aumento da concentração de LiBF_4 .
- ii) O calor envolvido na decomposição aumenta com o aumento da concentração de LiBF_4 .
- iii) Tal como em estudos anteriores [14], verifica-se uma notável irregularidade no fluxo de calor no decorrer da decomposição dos filmes. Este facto dificulta a extrapolação para a linha de base que permite a determinação da temperatura “onset”.

Na figura 3.16 estão representadas as temperaturas “onset” da degradação desta mesma série de filmes SPE:

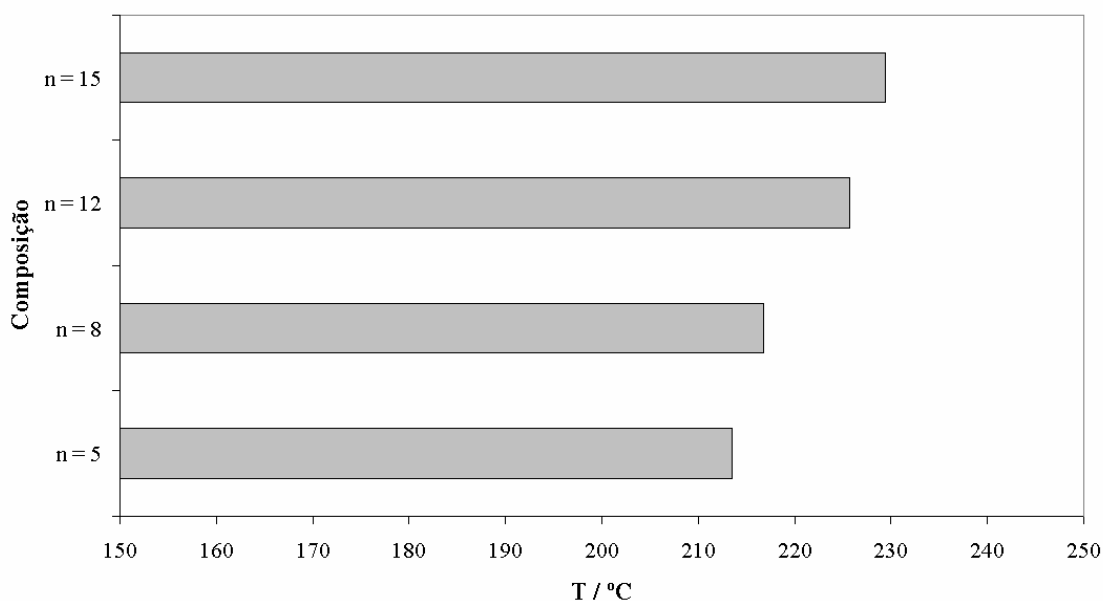


Figura 3.16 – Temperatura “onset” para a decomposição de filmes com a composição geral $85/15(\text{PEO}/\text{PTMC})_n\text{LiBF}_4$

Claramente, a presença de LiBF_4 torna mais instáveis os filmes preparados. Convém no entanto notar que qualquer um destes filmes apresenta estabilidade suficiente para poder ser aplicado como electrólito numa bateria secundária de lítio, uma vez que apresentam temperaturas de degradação muito superiores às temperaturas de operação de qualquer possível aplicação, incluindo dispositivos que funcionem a temperaturas mais elevadas, como por exemplo as células “warm lithium”.

Os resultados obtidos são congruentes com estudos anteriores com $(\text{PTMC})_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, $(\text{PTMC})_n\text{LiClO}_4$, $(\text{PTMC})_n\text{LiBF}_4$, $(\text{PTMC})_n\text{LiAsF}_6$ e $(\text{PTMC})_n\text{LiTFSI}$ [2-4], bem como com estudos anteriores versando a degradação térmica e termo – oxidativa de diversos complexos PEO – catião metálico [25, 26]. De acordo com estes, a diminuição da estabilidade dos SPE (em atmosfera inerte) com o aumento da concentração de sal pode ser interpretada como uma consequência da interacção entre catiões e polímero, enfraquecendo as ligações na estrutura macromolecular, e tornando-a menos resistente à degradação térmica. Ainda de acordo com Smith et al., esta interpretação sugere que a interacção entre sal e polímero aumenta com o aumento da concentração de sal [2].

A figura 3.15 pode ainda mostrar a intervenção activa do sal na degradação térmica do polímero, atendendo à área dos sinais associados à degradação, que aumenta marcadamente com o aumento do conteúdo de sal.

Apresenta-se em seguida a figura 3.17 com os valores “onset” da temperatura de decomposição para um filme SPE com $n=15$ em termos de composição monómero:Li. Este gráfico traduz igualmente uma tendência geral para as restantes composições.

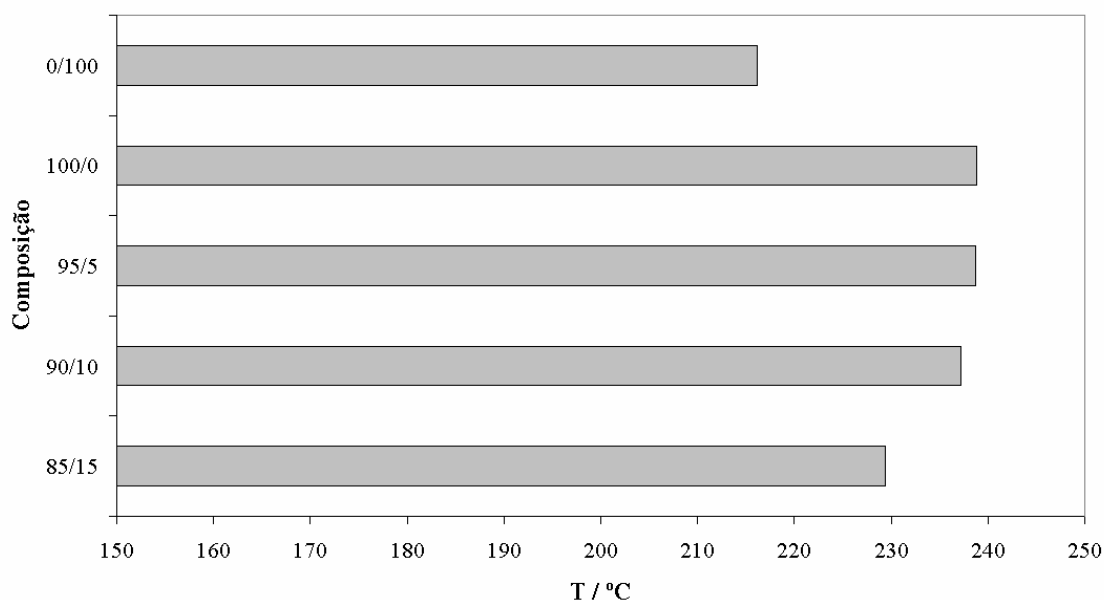


Figura 3.17 – Temperatura “onset” para a decomposição de filmes com a composição geral $X/Y(\text{PEO}/\text{PTMC})_{15}\text{LiBF}_4$

Tal como já foi referido, é de notar a estabilidade térmica de qualquer um dos filmes preparados, que garante a sua aplicabilidade em dispositivos comerciais.

A segunda nota vai para a desestabilização que a presença de PTMC provoca nos filmes. Curiosamente, o efeito da adição de PTMC em pequenas proporções é contrário ao efeito estabilizador observado por Tanaka et al. [7] aquando da adição de PEI. Estes autores atribuíram o efeito estabilizador ao carácter básico de PEI que poderá neutralizar algumas impurezas acídicas presentes no PEO, catalisadoras da clivagem térmica das ligações éter.

3.5.3. Análise DSC da Tg dos filmes preparados

Hoje em dia existe ainda uma grande controvérsia relativamente ao(s) mecanismo(s) de transporte iónico em SPE. De acordo com Ratner [27], os progressos dinâmicos e excitantes que têm sido obtidos na investigação experimental em SPE não têm sido acompanhados de um desenvolvimento teórico à altura, que permita explicar a nível microscópico a formação de ligações e as propriedades de transporte iónico. No que concerne a este tema, muitas têm sido as teorias propostas [28-30], sugerindo mecanismos de transporte que de alguma forma se assemelham aos propostos nos primórdios da investigação em SPE [16, 31].

Apesar de toda a celeuma gerada em torno deste assunto, os modelos que melhores correlações têm obtido com os resultados experimentais são os chamados modelos do volume livre, baseados na teoria DBPT – Dynamic Bond Percolation Theory [32]- segundo os quais o transporte iónico ocorre sobretudo devido à movimentação das cadeias do polímero. Esta movimentação é vista como um processo que resulta da redistribuição das cadeias do polímero por espaços vazios dinamicamente gerados.

Os SPE são caracterizados pela presença de uma “desordem estática” derivada da presença do polímero hospedeiro. Para polímeros com elevada massa molecular, a velocidade dos movimentos das cadeias é reduzida, contribuindo de forma pouco apreciável para os mecanismos de transporte iónico. A temperaturas superiores a Tg, existe um aumento da desordem a nível microscópico, e os movimentos segmentais

resultantes das rotações em torno de ligações proporcionam um ambiente semelhante ao de um líquido a nível localizado [8, 32].

De acordo com esta visão da condução iónica, a temperaturas superiores a T_g , quanto menor for a T_g de um SPE, maior será a sua condutividade. Por este motivo, a determinação da T_g dos filmes preparados é um aspecto que, em princípio, se poderá relacionar com a condutividade dos filmes preparados [33].

Os filmes preparados no âmbito desta dissertação constituem sistemas químicos de elevada complexidade, como já foi referido. Não foi fácil a identificação da transição vítrea para a maior parte dos filmes. Enquanto que para sistemas simples $(\text{PEO})_n\text{LiBF}_4$ e $(\text{PTMC})_n\text{LiBF}_4$, a identificação desta transição se revela relativamente simples, quando se trata de sistemas com a complexidade dos $\text{X/Y}(\text{PEO/PTMC})_n\text{LiBF}_4$ que são o alvo deste estudo, a identificação da temperatura de transição vítrea reveste-se de dificuldades que levam a que os valores identificados não possam ser considerados de grande rigor.

Por este motivo, optou-se pela não apresentação exhaustiva dos valores de T_g para os diferentes SPE preparados, mas apenas pela apresentação, a título meramente ilustrativo do gráfico DSC em que é possível observar este evento térmico para as composições $(\text{PEO})_5\text{LiBF}_4$ (figura 3.18) e $(\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$ (figura 3.19), bem como o método de determinação gráfica da temperatura “onset” do evento.

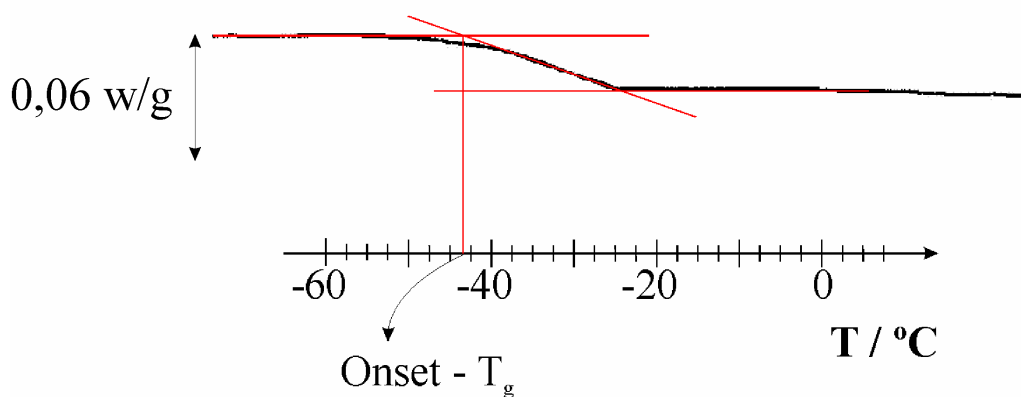


Figura 3.18 – DSC evidenciando a transição vítrea de $(\text{PEO})_5\text{LiBF}_4$

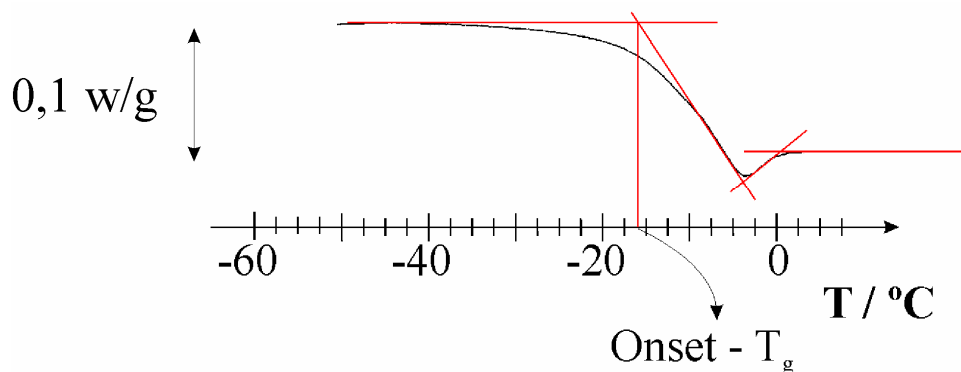


Figura 3.19 – DSC evidenciando a transição vítrea de $(\text{PTMC})_{12}\text{LiBF}_4$

Para os sistemas simples $(\text{PEO})_n\text{LiBF}_4$ e $(\text{PTMC})_n\text{LiBF}_4$ foi possível observar uma boa correlação entre T_g e condutividade, tal como já havia sido conseguido em estudos anteriores [14]. No entanto, para sistemas constituídos por misturas de polímeros, do tipo $\text{X/Y}(\text{PEO/PTMC})_n\text{LiBF}_4$, para além da dificuldade, já referida, na localização segura da temperatura de transição vítrea, nem sempre foi possível obter uma relação inversa entre T_g e condutividade – que seria de esperar de acordo com os modelos de condução por volume livre.

3.6. Resultados obtidos por análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados obtidos por TGA confirmam a elevada estabilidade térmica dos SPE preparados. A este nível, focou-se o estudo dos filmes com melhores condutividades, tendo em vista a confirmação da sua adequação à utilização em dispositivos comerciais. A título ilustrativo, apresenta-se na figura 3.20 o termograma para o SPE $85/15(\text{PEO/PTMC})_8\text{LiBF}_4$, que apresenta uma forma comum aos restantes termogramas obtidos:

Pode observar-se que a temperatura a que se inicia a perda de massa é bastante mais elevada do que a temperatura de operação de qualquer dispositivo comercial. Para além disto, verifica-se que a degradação se processa em dois passos, facto já verificado em outros trabalhos realizados na Universidade do Minho envolvendo PEO como polímero hospedeiro [23].

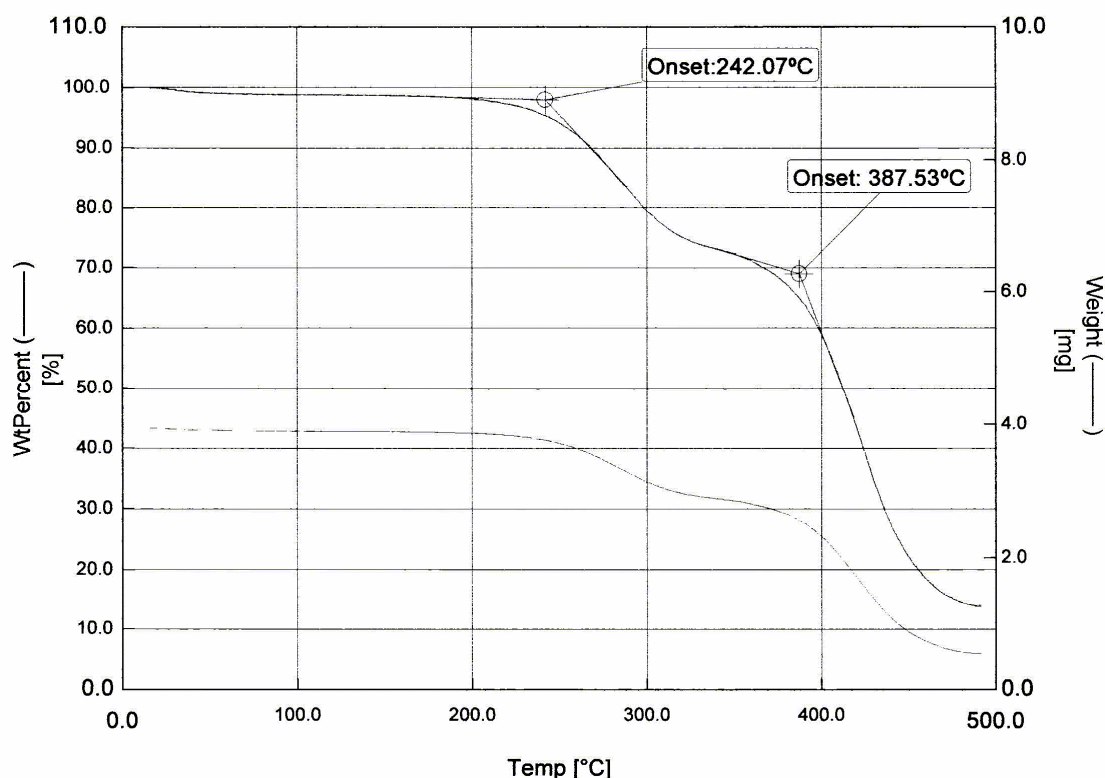


Figura 3.20 – Termograma TGA para 85/15(PEO/PTMC)₈LiBF₄

Os resultados obtidos por TGA encontram-se em acordo com as análises DSC. Note-se que a temperatura a que se inicia a degradação do SPE, obtida por DSC, é ligeiramente inferior à temperatura “onset” da perda de massa, obtida por TGA. Isto deve-se a dois factores fundamentais:

Em primeiro lugar, a configuração dos equipamentos DSC e TGA implica sempre pequenas diferenças ao nível da medição da temperatura dos fenómenos. Note-se que a colocação do sensor de temperatura, por exemplo, não é feita do mesmo modo nos dois aparelhos. Este e outros factores contribuirão para estas pequenas discrepâncias cuja correcta interpretação facilmente dissipa.

Em segundo lugar, há que ter em conta que os fenómenos de decomposição térmica do SPE não envolvem necessariamente perda imediata de massa, sendo por isso detectados previamente por DSC. Este facto pode ser verificado pela comparação das figuras 3.15 e 3.20, onde se nota que o SPE 85/15(PEO/PTMC)₈LiBF₄ ini-

cia o processo de degradação a cerca de 215 °C, dando-se o fenómeno de perda de massa apenas a partir de 242 °C.

3.7. Conclusão, discussão crítica e perspectivas futuras

A primeira conclusão a retirar dos resultados obtidos neste trabalho prende-se com a elevada complexidade dos filmes preparados. De facto, o comportamento de um SPE resultante da mistura de dois polímeros e um sal não é pura e simplesmente a combinação linear dos comportamentos dos dois SPE preparados independentemente. Poder-se-iam formular múltiplas hipóteses explicativas para o comportamento destes sistemas, no entanto, com os dados conhecidos, a sua apresentação seria um exercício de mera especulação. A eventual formulação de hipóteses e consequente verificação ainda não é possível com base nesta dissertação.

A explicação do tipo de dispersão formada pelos polímeros e da distribuição do sal nestes passaria necessariamente pela utilização de outras técnicas como RMN, ou FT-IR, que permitisse conhecer a localização dos iões lítio, atribuindo-lhes uma coordenação preferencial PTMC ou PEO.

Uma outra estratégia a utilizar poderia incluir o controle mais apertado de variáveis experimentais como por exemplo a viscosidade das soluções a partir das quais se procede à evaporação e posterior deposição dos filmes de SPE. No âmbito deste trabalho procurou manter-se, tanto quanto possível, o volume de acetonitrilo utilizado na preparação dos filmes. Como consequência deste procedimento, as soluções contendo maior quantidade de PEO apresentam maior viscosidade. Quanto maior for a viscosidade de uma solução, menor será a facilidade com que ocorrerá a distribuição homogénea dos seus componentes. Controlando a viscosidade das soluções poder-se-ão obter filmes com homogeneidades comparáveis. Desta forma poderá reduzir-se a possibilidade de, num mesmo estudo, se proceder à comparação de filmes com elevado grau de homogeneidade com filmes que apresentem regiões consideravelmente heterogéneas.

No que concerne à condutividade, os resultados podem ser considerados encorajadores. De facto, verifica-se que a adição de pequenas quantidades de PTMC é

capaz de provocar ligeiras melhorias de condutividade, relativamente a PEO. Este facto é particularmente evidente para as composições 95/5(PEO/PTMC)₁₅LiBF₄ e 90/10(PEO/PTMC)₅LiBF₄ que apresentam condutividade significativamente superiores às de (PEO)₁₅LiBF₄ e (PEO)₅LiBF₄, respectivamente.

A principal vantagem dos SPE preparados reside no entanto nas suas excelentes propriedades mecânicas. De facto, mostrou-se ser possível a obtenção de SPE com condutividades ao nível dos sistemas baseados em PEO, não padecendo no entanto da rigidez que a cristalinidade deste polímero implica. Este factor pode revelar-se de importância fulcral quando se pretende um electrólito facilmente processável em termos industriais, e que garanta um bom contacto com os eléctrodos num dispositivo electroquímico de estado sólido.

Finalmente, deve referir-se que os electrólitos preparados podem facilmente ser processados sob a forma de filmes finíssimos. Este aspecto resulta na prática numa menor resistência interna à condução iónica, uma vez que é possível diminuir o percurso das espécies transportadoras de carga no interior de uma célula electroquímica. Este factor poderá na prática contrabalançar o efeito negativo de algumas condutividades menos aceitáveis, uma vez que se trata de um factor que contribuirá para um possível aumento da potência disponibilizada por uma célula electroquímica baseada num polímero deste tipo.

Frisa-se que este estudo teve carácter exploratório. O seu desenvolvimento, tendo em conta as recomendações referidas, deverá permitir uma optimização das características deste tipo de formulação bem como uma melhor compreensão dos fenómenos físico – químicos associados. O estudo poderá prosseguir, por exemplo, com a exploração da possibilidade de utilização de outros sais em formulações deste tipo.

Em resumo, ficou demonstrada a possibilidade real de se melhorar a condutividade de electrólitos baseados em PEO, melhorando ao mesmo tempo as suas propriedades mecânicas por incorporação de PTMC.

3.8. Referências Bibliográficas

1. J.M. Tarascon and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**: p. 359-367.
2. M.J. Smith, M.M. Silva, S.C. Barros, and J.R. MacCallum, *Preparation and characterization of a lithium ion conducting electrolyte based on poly(trimethylene carbonate)*. Solid State Ionics, 2001. **140**: p. 345-351.
3. S.C. Barros, M.M. Silva, M.J. Smith, and J.R. MacCallum, *Preparation and characterization of a novel polymer electrolyte based on lithium hexafluoroarsenate*. aceite para Materials Science Forum, 2003.
4. M.M. Silva, S.C. Barros, E. Fernandes, M.J. Smith, and J.R. MacCallum. *Characterization of a novel polymer electrolyte based on a plasticizing lithium salt*. in *Advanced batteries and super capacitors*, Eds., G . Nazri, R. Koetz, B. Scrosati, P. A. Moro and E. S. Takenchi, *The Electrochemical Society Proceedings Series PV 2001-21*, (2003) p. 476
5. M.M. Silva, S.C. Barros, M.J. Smith, and J.R. MacCallum, *Study of novel lithium salt-based, plasticized polymer electrolytes*. Journal of Power Sources, 2002. **111**: p. 52-57.
6. R. Tanaka, M. Sakurai, H. Sekiguchi, H. Mori, T. Murayama, and T. Ooyama, *Lithium ion conductivity in polyoxyethylene/polyethylenimine blends*. Electrochimica Acta, 2001. **46**: p. 1709-1715.
7. R. Tanaka, M. Sakurai, H. Sekiguchi, and M. Inoue, *Improvement of room-temperature conductivity and thermal stability of PEO-LiClO₄ systems by addition of a small proportion of polyethylenimine*. Electrochimica Acta, 2003. **48**: p. 2311-2316.
8. F.M. Gray, *Polymer Electrolytes*. RSC Materials Monographs, ed. J.A. Connor. London, 1997: The Royal Society of Chemistry.
9. M.B. Armand, J.M. Chabagno, and M.J. Duclot, *Poly-ethers as solid electrolytes*, in *Fast Ion Transport in Solids*, M. Vashishta, Shenoy, Editor. 1979, Elsevier North Holland, Inc.: Amsterdam. p. 131-136.
10. D.R. Payne and P.V. Wright, *Morphology and ionic conductivity of some lithium ion complexes with poly(ethylene oxide)*. Polymer, 1982. **23**: p. 690-693.
11. E.A. Rietman, M.L. Kaplan, and R.J. Cava, *Lithium ion - poly(ethylene oxide) complexes. Effect of anion on conductivity*. Solid State Ionics, 1985. **17**: p. 67.
12. S. Rajendran and T. Uma, *Characterization of plasticized PMMA-LiBF₄ solid polymer electrolytes*. Bull. Mater. Sci., 2000. **23**(1): p. 27-29.

13. G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris, and M. Sanesi, *Ionic conduction and thermal properties of poly(ethylene oxide) - lithium tetrafluoroborate films*. Solid State Ionics, 1988: p. 1009-1013.
14. M.M. Silva, S.C. Barros, M.J. Smith, and J.R. MacCallum, *Characterization of solid polymer electrolytes based on poly(trimethylene carbonate) and lithium tetrafluoroborate*. Electrochimica Acta, 2004. **49**: p. 1887.
15. P.V. Wright, *Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide)*. Br. Polym. J., 1975. **7**: p. 319-327.
16. M.B. Armand, J.M. Chabagno, and M.J. Duclot. in *Proceedings of the Second International Conference on solid electrolytes*. 1978. St. Andrews.
17. C. Bethier, G. W, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, and P. Rigaud, *Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts - poly(ethylene oxide) adducts*. Solid State Ionics, 1983. **11**: p. 91-95.
18. M.J. Smith, M.M. Silva, and S.C. Barros, *Electrólitos Poliméricos Sólidos: Preparação e Comportamento*, in *Química de polímeros*, I.d.U.d. Coimbra, Editor. 2004: Coimbra.
19. W. C. Bethier, Gorecki, M. Minier, *Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts - poly(ethylene oxide) adducts*. Solid State Ionics, 1983. **11**: p. 91-95.
20. M.G. Robin Neat, Roger Linford, Alan Hooper, *Thermal history and polymer structure: Implications for solid-state battery design*. Solid State Ionics, 1986. **18&19**: p. 1088-1092.
21. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, ed. E.A. Turi, Academic Press, New York, 1981.
22. M.J. Smith and C.R. Silva, *Conductivity studies of a polymer electrolyte based on europium trifluoromethanesulphonate*. Solid State Ionics, 1992. **58**: p. 269-273.
23. M.M. Silva and M.J. Smith, *Preparation and characterization of a polymer electrolyte based on europium picrate*. Electrochimica Acta, 2000. **45**: p. 1463-1466.
24. M.J. Smith and C.R. Silva, *The study of a lanthanum triflate based polymer electrolyte using electrochemical and thermal techniques*. Solid State Ionics, 1993. **60**: p. 73-78.
25. L. Costa, A.M. Gad, and G. Camino. *Thermal and thermo-oxidative degradation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide)*. in *Proceedings of the Second International Symposium on Polymer Electrolytes*. 1990. Siena: Elsevier, New York, 1990.

26. G.K. Jones, G.C. Farrington, and A.R. McGhie. *Thermal stability of poly(ethylene oxide) (PEO) and PEO/Metal salt electrolytes*. in *Proceedings of the Second International Symposium on Polymer Electrolytes*. 1990. Siena: Elsevier, New York, 1990.
27. M.A. Ratner, *Aspects of the Theoretical Treatment of Polymer Solid Electrolytes: Transport Theory and Models*, in *Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1*, C.A.V. J. R. MacCallum, Editor. 1987, Elsevier Applied Science. p. 173-236.
28. Y.G. Andreev and P.G. Bruce, *Polymer electrolyte structure and its implications*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**: p. 1417-1423.
29. Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, and P.G. Bruce, *Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes*. *Nature*, 2001. **412**: p. 520-523.
30. J.T. Bendler, J.J. Fontanella, M.F. Shlesinger, and M.C. Wintersgill, *The need to reconsider traditional free volume theory for polymer electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2003. **48**: p. 2267-2272.
31. J.M. Parker, P.V. Wright, and C.C. Lee, *A double helical model for some alkali metal ion - poly(ethylene oxide) complexes*. *Polymer*, 1981. **22**: p. 1305-1307.
32. M.A. Ratner and D.F. Shriver, *Ion transport in solvent - free polymers*. *Chem. Rev.*, 1988. **88**: p. 109-124.
33. C. Labrèche and J. Prud'homme, *Preferential solvation and free volume as inter-related features governing ion conduction in plasticized polyether electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 1999. **81-82**: p. 130-136.